Tome 22 N° 2 Février 1961

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR LA RÉPARTITION SPATIALE DES ÉLECTRONS DANS LES APPROXIMATIONS DES LIAISONS FORTES ET DES ÉLECTRONS PRESQUE LIBRES

Par G. GOUSSELAND et G. LEMAN,

Physique des Solides, Groupe de Physique II, Faculté des Sciences, Orsay (Seine-et-Oise) France.

Résumé. — On compare en détail la répartition dans l'espace des électrons de structures cristallines traitées dans l'une des deux approximations extrêmes : liaisons fortes ou électrons presque libres.

S'il y a un atome par maille, la densité électronique d'une bande pleine est, en liaisons fortes, la somme des densités des atomes constituants ; le bas de la bande est « liant » : la densité électronique est renforcée suivant les liaisons interatomiques ; le haut de la bande est « antiliant » avec affaiblissement des liaisons. Pour les électrons presque libres, et toujours pour un atome par maille, toute la première bande est liante ; les bandes suivantes sont antiliantes dans le bas, liantes dans le haut.

On montre, sur l'exemple de la structure cubique diamant, que, en liaisons fortes, les bandes ne sont totalement liantes (ou totalement antiliantes) que par hybridation ; pour les électrons presque libres, la première bande est au contraire toujours totalement liante.

Abstract. — The spatial distribution of electrons in crystalline structures are compared in detail, when treated in one of two extreme approximations : tight binding or nearly free electrons.

For one atom per unit cell and in tight binding the electronic density of a full band is the sum of the atomic densities : the bottom of the band has a « binding » character : the electronic density is increased along the interatomic bands ; the top of the band is « antibinding » with a weakening of the bonds. For nearly free electrons, and still one atom per unit cell, all of the lowest band is « binding ».

The example of the diamond type cubic structure shows that, in tight binding, bands are totally binding (or antibinding) only if hybridization occurs ; on the other hand, for free electrons, the lowest band is always totally binding.

Introduction. — Dans l'étude de la structure électronique des métaux par l'approximation des bandes, l'accent a été naturellement mis d'abord sur la détermination des spectres d'énergie et leurs relations avec l'espace des moments.

Les grands succès remportés dans l'explication de propriétés dépendant de la densité des états ou de la forme des surfaces d'énergie constante dans l'espace des moments ont peut-être obscurci, pendant une certaine période, le fait que d'autres propriétés physiques dépendent aussi directement de la répartition des électrons *dans l'espace réel.* Il en est ainsi de toutes les propriétés (optiques, X, etc...) qui font intervenir des forces d'oscillateurs ou des facteurs de structure. Il n'y a pas de doute non plus qu'une bonne connaissance de la répartition spatiale des électrons, dans une structure donnée, doit aider à faire comprendre la nature de sa cohésion.

C'est dans cet esprit que nous avons étudié la densité spatiale des électrons d'une structure cristalline, dans les deux approximations extrêmes que l'on peut employer : liaisons fortes et électrons presque libres.

Nous allons montrer d'abord que, dans l'approximation des liaisons fortes, la densité électronique dans un cristal à un atome par maille est, par rapport à celle qui existe dans l'atome libre, renforcée ou diminuée dans la direction des premiers voisins selon que l'énergie des électrons est voisine du bas ou du sommet de la bande. Il en est de même pour un cristal à 2 atomes par maille, ayant la structure du diamant, quand les bandes ont un caractère déterminé *s* ou *p*. Mais s'il y a hybridation de fonctions *s* et *p* dans les bandes, comme dans le C diamant, tous les électrons d'une même bande sont sur des orbitales ayant un caractère donné : liaison ou antiliaison.

Dans l'approximation des électrons presque libres pour un cristal à un atome par maille, la densité électronique est renforcée dans les plans réticulaires, parallèles aux limites de zone de Brillouin, ce qui implique d'ailleurs, nous le verrons, qu'elle est renforcée d'une manière importante dans la direction des premiers voisins. Ce renforcement des liaisons se produit pour tous les états de la première bande, contrairement à ce qui se passe dans l'approximation des liaisons fortes.

Finalement, pour un cristal ayant la structure du diamant, les deux méthodes donneront des résultats assez concordants, à condition que les bandes soient hybridées dans l'approximation des liaisons fortes : elles montrent en particulier, que dans le C diamant ou le silicium, il y a des charges interstitielles assez bien localisées dans la région entourant le centre de symétrie de deux atomes voisins.

1. Approximation des liaisons fortes. — Elle consiste à prendre, comme fonction de Bloch, pour l'électron itinérant, une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques, en ne tenant compte que de l'influence des premiers voisins. Nous allons, dans cette approximation, déterminer la densité électronique pour un cristal à un atome par maille puis pour la structure cubique diamant.

1.1. Cristal a un atome par maille. — Soit un réseau de Bravais quelconque, chaque atome du cristal étant situé à un nœud du réseau repéré par le vecteur $\boldsymbol{R}_i$. Les ondes de Bloch seront [1] :

$$\Psi_{\boldsymbol{k}} = N^{-1/2} \sum_i \psi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_i} \qquad (1)$$

où les ψ_i sont des fonctions atomiques ou des combinaisons linéaires de fonctions d'onde atomiques. Les ψ_i sont réelles, normalisées à l'unité de volume. N est le nombre d'atomes par unité de volume.

La densité électronique au point $\boldsymbol{r}$, situé dans la i^{eme} maille, sera pour tous les électrons jusqu'au niveau de Fermi :

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} |\psi_{\boldsymbol{k}}|^2 = N^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}} \left[\psi_i^2 + 2 \sum_m \psi_i\, \psi_m \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_m \right] ; \qquad (2)$$

la somme sur $\boldsymbol{k}$ est faite sur tous les états occupés, la somme sur m est faite sur les premiers voisins seulement, $\boldsymbol{R}_m$ étant un vecteur joignant 2 premiers voisins.

a) *Bande pleine.* — Nous démontrerons d'abord que, pour les électrons d'une bande pleine, le second terme de (2) est nul et que, par conséquent, la densité électronique est dans ce cas la même que dans l'atome libre.

En effet, la somme

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_m \qquad (3)$$

doit être faite sur toute la première zone de Brillouin. Plus exactement, à cause de la périodicité du réseau réciproque, la sommation peut être faite sur n'importe quelle maille élémentaire de ce réseau. A un vecteur donné, $\boldsymbol{R}_m$ joignant deux premiers voisins du réseau direct, correspond un vecteur de base $\boldsymbol{K}$ du réseau réciproque, tel que :

$$\boldsymbol{K}\boldsymbol{R}_m = 2\pi \qquad (4)$$

La maille élémentaire du réseau réciproque construite sur $\boldsymbol{K}$ et deux autres vecteurs $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{M}$ (*fig.* 1)

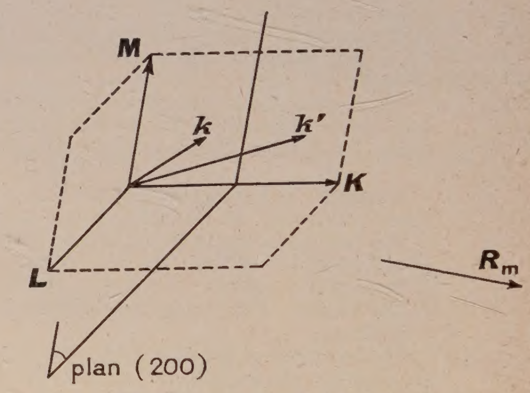


Fig. 1. — La maille élémentaire du réseau réciproqu epeut être partagée en deux régions dont les vecteurs diffèrent, deux à deux, de $\frac{\boldsymbol{K}}{2}$.

sera partagée par le plan (200) en deux régions telles qu'à chaque vecteur $\boldsymbol{k}$ de la première correspondra un vecteur $\boldsymbol{k}'$ de la seconde, satisfaisant à la relation :

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \frac{\boldsymbol{K}}{2} \qquad (5)$$

Pour ce vecteur $\boldsymbol{k}'$, on a donc :

$$\boldsymbol{k}'\boldsymbol{R}_m = \boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_m + \pi$$

donc

$$\cos \boldsymbol{k}'\boldsymbol{R}_m = - \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_m.$$

Par conséquent, tous les termes de la somme (3) se compensent deux à deux et, pour les électrons d'une bande pleine, la densité électronique est la même que dans l'atome libre.

[1] En fait la constante de normalisation doit s'écrire :

$$C = \left(N + 2N \sum_m a_m \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{R}m\right)^{-1/2}$$

où $a_m = \int \psi_i\, \psi_m\, d\tau$ la somme sur m étant faite sur les premiers voisins seulement. Les a_m sont très petits devant l'unité ; mais, de toute façon, on voit facilement qne leur présence ne modifierait pas essentiellement les résultats.

b) *Bande partiellement remplie.* — Le théorème qui vient d'être démontré ne nous permet pas de délimiter, dans la première zone de Brillouin, les régions pour lesquelles

$$\sum_m \psi_i \psi_m \cos \boldsymbol{kR}_m$$

est positif ou négatif, puisque le raisonnement nous a conduits à traiter séparément chaque voisin et que le partage de la zone de Brillouin serait différent pour les $\boldsymbol{R}_m$ différents. Il est clair cependant, qu'au centre de la zone, où $|\boldsymbol{k}|$ est petit, $\cos \boldsymbol{kR}_m$ sera positif, tandis qu'au voisinage des limites de la zone on aura $\cos \boldsymbol{kR}_m < 0$.

Considérons d'abord le cas d'une bande s, pour laquelle $\psi_i \psi_m$ est positif. La densité des électrons de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ petit sera renforcée dans la direction des premiers voisins. En d'autres termes, ces électrons seront sur des orbitales de liaison et la région correspondante de la bande, c'est-à-dire le bas de la bande s sera liant. Inversement, les électrons du haut de la bande, dont les vecteurs d'onde $\boldsymbol{k}$ aboutissent au voisinage d'une limite de zone, seront sur des orbitales d'antiliaison.

Dans le cas d'une bande p, le produit $\psi_i \psi_m$ est négatif mais les électrons d'énergie minimum, dans une telle bande, ont des vecteurs d'onde aboutissant à une limite de zone. Cette fois encore, il y aura donc renforcement de la densité électronique dans la direction des premiers voisins, pour les électrons de bas de bande. Le résultat est général : les électrons d'énergie localisée dans le bas d'une bande sont sur des orbitales de liaison, ceux dont l'énergie est voisine du sommet de la bande sont sur des orbitales d'antiliaison.

Ces conclusions rejoignent, au moins qualitativement, les résultats obtenus par divers auteurs. F. Stern [1] a montré récemment que les états correspondant au bas de la bande $3d$ pour le Fe, cubique centré, donnent une distribution de charge plus diffuse que les états situés près du sommet de la bande. J. H. Wood [2] obtient des résultats analogues pour la même bande $3d$ du Fe cubique centré : les fonctions d'onde à 1 électron ont un caractère différent, dépendant de la localisation de leur énergie dans la bande. Aux valeurs de $\boldsymbol{k}$, correspondant au centre de la zone de Brillouin, sont associées des fonctions d'onde diffuses, tandis qu'aux bords de zone correspondent des fonctions atomiques plus compactes. Comme le fait remarquer Wood, cette description rejoint qualitativement celle que proposait L. Pauling [3] en 1938 : les métaux de transition comporteraient 2 bandes d : l'une décrite par les fonctions diffuses (orbitales de liaison), l'autre par des fonctions localisées (orbitales d'antiliaison). Enfin, les données expérimentales relatives au nombre d'électrons d dans les métaux de transition, bien que partiellement divergentes (Weiss et de Marco [4], Batterman [5], Komura [6] et all.), confirment ces prévisions puiqu'elles conduisent à admettre qu'il y a certainement réduction du nombre des électrons localisés dans ces métaux.

1.2. STRUCTURE DU DIAMANT. — La structure électronique du diamant a été étudiée par Kimball [7] dans l'approximation de Wigner Seitz. Plus récemment, Morita [8] puis Hall [9] ont repris le problème et déterminé les surfaces d'énergie constante dans l'espace des moments mais sans mettre en évidence les variations de densité électronique dans l'espace en fonction de l'énergie des électrons de valence. Nous allons essayer de résoudre ce problème, au moins qualitativement, dans l'approximation des liaisons fortes.

Les nœuds du réseau cubique à faces centrées étant repérés par les vecteurs $\boldsymbol{R}_j$, nous plaçons les

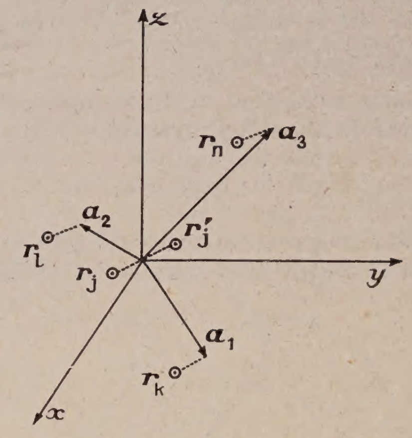


FIG. 2. — Structure du diamant c. f. c. : un atome $\boldsymbol{r}'$ et ses quatre premiers voisins.

deux atomes du motif en $\boldsymbol{r}_j$ et $\boldsymbol{r}'_j$, tels que, a étant l'arête du cube (*fig.* 2)

$$\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{R}_j = a\left[\frac{-1}{8}\frac{-1}{8}\frac{-1}{8}\right], \qquad \boldsymbol{r}'_j - \boldsymbol{R}_j = a\left[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\right].$$

Les vecteurs de base du réseau sont* :

$$\boldsymbol{a}_1 = a\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right] \qquad \boldsymbol{a}_2 = a\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right] \qquad \boldsymbol{a}_3 = a\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right].$$

L'atome $\boldsymbol{r}'_j$ a 4 premiers voisins qui sont $\boldsymbol{r}_j\, \boldsymbol{r}_k\, \boldsymbol{r}_l\, \boldsymbol{r}_n$ tels que :

$$\boldsymbol{R}_k = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{a}_1,$$
$$\boldsymbol{R}_l = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{a}_2,$$
$$\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{a}_3.$$

De même, l'atome $\boldsymbol{r}_i$ aura 4 premiers voisins qui sont $\boldsymbol{r}'_j, \boldsymbol{r}'_{-k}, \boldsymbol{r}'_{-l}, \boldsymbol{r}'_{-n}$ avec notation évidente.

Nous prendrons comme fonction de Bloch pour

chacun des 4 électrons de valence, une combinaison linéaire des orbitales atomiques suivantes :

$$\begin{aligned}
\psi_{j1} &= 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z \\
\psi_{j2} &= 2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z \\
\psi_{j3} &= 2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z \\
\psi_{j4} &= 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z \\
\psi'_{j1} &= 2s - 2p_x - 2p_y - 2p_z \\
\psi'_{j2} &= 2s + 2p_x + 2p_y - 2p_z \\
\psi'_{j3} &= 2s + 2p_x - 2p_y + 2p_z \\
\psi'_{j4} &= 2s - 2p_x + 2p_y + 2p_z. \qquad (6)
\end{aligned}$$

Les fonctions ψ_{jn} et ψ_{jn} sont respectivement centrées sur les atomes $\boldsymbol{r}_j$ et $\boldsymbol{r}'_j$ et ont été choisies de telle sorte qu'elles pointent vers les premiers voisins de ces atomes ; ainsi, ψ_{j1} pointe vers $\boldsymbol{r}'_j$ etc... Ces fonctions sont orthonormées quand elles sont centrées sur le même atome et on négligera les intégrales de recouvrement telles que $\int \psi_{jn}\, \psi'_{ln}\, \mathrm{d}\tau$. Les seules intégrales non négligeables, avec ce choix de fonction d'onde, seront

$$\lambda = -\int V_j\, \psi_{jn}\, \psi'_{ln}\, \mathrm{d}\tau, \qquad (7)$$

où V_j est le potentiel attractif dû à l'atome $\boldsymbol{r}_j$, et $\boldsymbol{r}'_l$ est le voisin de $\boldsymbol{r}_j$ vers lequel pointe la fonction ψ_{jn} (*fig.* 3) ; λ est positif avec notre choix de fonction d'onde.

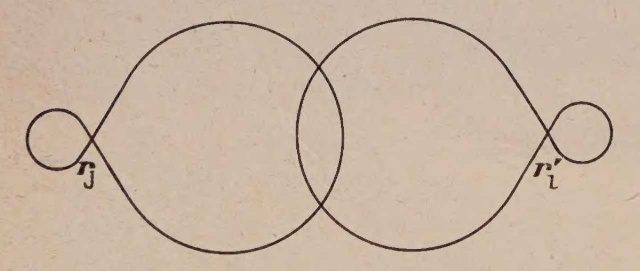


Fig. 3. — Recouvrement des fonctions d'onde ψ_{jn} et ψ'_{ln}.

La fonction de Bloch à 1 électron est donc finalement :

$$\Psi_{\boldsymbol{k}} = \sum_j e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}j} \sum_n (A_n\, \psi_{jn} + A_n\, \psi'_{jn}), \qquad (8)$$

où la sommation sur n est faite sur les 4 directions des premiers voisins. Cette fonction Ψ_k satisfait, dans le système d'unités atomiques, à l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\psi_{\boldsymbol{k}} + 2\left[E - \sum_j (V_j + V'_j)\right]\Psi_{\boldsymbol{k}} = 0 \qquad (9)$$

En portant l'expression (8) dans (9) et en intégrant sur tout le volume, après avoir multiplié successivement par chacune des 8 fonctions ψ_{jn} ψ'_{jn}, on obtient 8 équations linéaires et homogènes pour les coefficients A_n, A'_n. Dans ce calcul, dont nous ne donnerons pas le détail, on a conservé seulement les intégrales du type (7) et on a introduit les niveaux d'énergie E_S et E_P de l'atome libre, satisfaisant aux équations.

$$\begin{aligned}
\Delta(2s) + 2(E_S - V_j)\,(2s) &= 0 \\
\Delta(2p_{x,y,z}) + 2(E_P - V_j)\,(2p_{x,y,z}) &= 0 \qquad (10)
\end{aligned}$$

Si l'on pose $x = E - E_P$ et $\varepsilon = \dfrac{E_P - E_S}{4}$, les coefficients A_n et A'_n sont finalement donnés par les huit équations suivantes :

$$\begin{aligned}
&(x + \varepsilon)\, A_1 + \varepsilon A_2 + \varepsilon A_3 + \varepsilon A_4 + \lambda A'_1 = 0 \\
&\varepsilon A_1 + (x + \varepsilon)\, A_2 + \varepsilon A_3 + \varepsilon A_4 + \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_1} A'_2 = 0 \\
&\varepsilon A_1 + \varepsilon A_2 + (x + \varepsilon)\, A_3 + \varepsilon A_4 + \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_2} A'_3 = 0 \\
&\varepsilon A_1 + \varepsilon A_2 + \varepsilon A_3 + (x + \varepsilon)\, A_4 + \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_3} A'_4 = 0 \\
&\lambda A_1 + (x + \varepsilon)\, A_1 + \varepsilon A'_2 + \varepsilon A'_3 + \varepsilon A'_4 = 0 \\
&\lambda\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_1} A_2 + \varepsilon A'_1 + (x + \varepsilon)\, A'_2 + \varepsilon A'_3 + \varepsilon A'_4 = 0 \\
&\lambda\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_2} A_3 + \varepsilon A'_1 + \varepsilon A'_2 + (x + \varepsilon)\, A'_3 + \varepsilon A'_4 = 0 \\
&\lambda\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_3} A_4 + \varepsilon A_1 + \varepsilon A'_2 + \varepsilon A'_3 + (x + \varepsilon)\, A'_4 = 0 \qquad (11)
\end{aligned}$$

Introduisons les quantités

$$\alpha_1 = \lambda \quad \alpha_2 = \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_1} \quad \alpha_3 = \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_2} \quad \alpha_4 = \lambda\, e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_3}$$

ainsi que

$$4\, f = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4,$$

en employant systématiquement α_1 et α_1^* pour conserver la symétrie des formules.

L'équation séculaire, donnant les valeurs permises de l'énergie, s'écrit alors

$$(x_2 - \lambda^2)^2\, [(x^2 - \lambda^2)^2 + 8\varepsilon x(x^2 - \lambda^2) + 16\varepsilon^2(x^2 - |f|^2)] = 0 \qquad (13)$$

Outre les racines doubles $x = \pm\, \lambda$, il y a 4 solutions dépendant de $\boldsymbol{k}$, donc 4 bandes d'énergie dont le caractère est très différent suivant la valeur relative des paramètres λ et ε, c'est-à-dire suivant la valeur de la distance interatomique (*fig.* 4). Si $\lambda \ll \varepsilon$, les bandes sont étroites et de caractère déterminé s ou p ; c'est le cas de certains cristaux comme In Sb. Si $\lambda \gg \varepsilon$, les bandes sont plus larges et à forte hybridation de fonctions s et p. Nous allons étudier la modification de la densité électronique par rapport à l'atome libre, dans chacun de ces cas.

D'une façon générale, la densité électronique dans la région englobant deux premiers voisins $\boldsymbol{r}_j$ et $\boldsymbol{r}'_l$ sera de la forme :

$$|\Psi_{\boldsymbol{k}}|^2 = |A_n|^2\, \psi_{jn}{}^2 + |A'_n|^2\, \psi'^2_{ln} + (A_n\, A'^*_n + A^*_n\, A'_n)\, \psi_{jn}\, \psi'_{ln} \qquad (14)$$

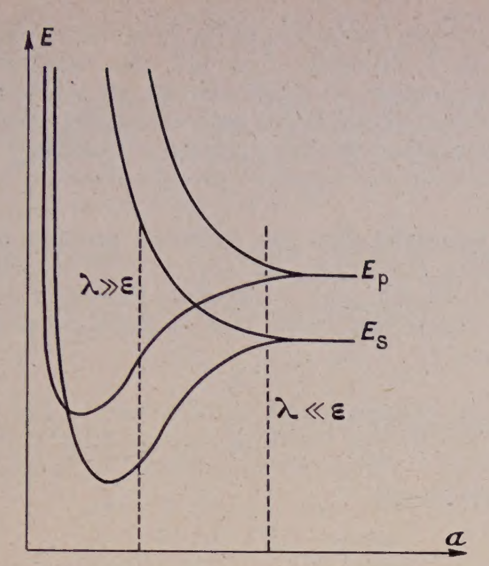


FIG. 4. — Allure générale des bandes d'énergie en fonction du paramètre cristallin pour la structure du diamant. Si $\lambda \ll \varepsilon$, les bandes sont étroites et de caractère déterminé. Si $\lambda \gg \varepsilon$, les bandes sont larges et hybridées.

en donnant à l'indice n la valeur convenable. Puisque $\psi_{jn}\ \psi'_{in}$ est positif, il y aura renforcement ou diminution de densité électronique entre les deux atomes voisins suivant que Ré $(A_n^* A'_n)$ sera positive ou négative. Or les coefficients $A_n\ A'_n$ sont donnés, à un facteur de normalisation près, par les expressions suivantes :

$$A_1 = x(x^2 - \lambda^2)^2 + \varepsilon(x^2 - \lambda^2)(7x^2 - \lambda^2) + 4\varepsilon^2 x(3x^2 - \lambda^2 - 4|f|^2 + f\alpha_1^* + f^*\alpha_1)$$

$$A'_1 = -\alpha_1^*(x^2 - \lambda^2)^2 - 6\varepsilon\alpha_1^* x(x^2 - \lambda^2) - 4\varepsilon^2(2\alpha_1^* x^2 + x^2 f^* + f\alpha_1^{*2} - 4\alpha_1^* |f|^2)$$

$$A_2 = -\varepsilon(x^2 - \lambda^2)(x^2 + \alpha_2\alpha_1^*) - 4\varepsilon^2 x(x^2 + \alpha_2\alpha_1^* - f\alpha_1^* - f\alpha_2^*)$$

$$A'_2 = \varepsilon x(x^2 - \lambda^2)(\alpha_1^* + \alpha_2^*) + 4\varepsilon^2[x^2(\alpha_1^* + \alpha_2^* - f^*) - f\alpha_1^*\alpha_2^*] \quad (15)$$

A_3 et A_4, A'_3 et A'_4 se déduisent respectivement de A_2 et A'_2 en changeant l'indice 2 en 3 ou 4.

En évaluant ces coefficients dans les deux cas extrêmes $\lambda \ll \varepsilon$ et $\lambda \gg \varepsilon$, nous verrons apparaître une différence essentielle. Quand les bandes sont purement de caractère s ou p, elles se comportent comme les bandes d'un cristal à 1 atome par maille, c'est-à-dire que les électrons de bas de bande sont sur des orbitales de liaison et inversement. Au contraire, quand il y a hybridation, les bandes d'énergie plus basse sont entièrement liantes, les bandes d'énergie plus élevée sont purement antiliantes.

a) *Pas d'hybridation* : $\lambda \ll \varepsilon$. — L'équation séculaire étant mise sous la forme :

$$(x^2 - \lambda^2)^2 \left[x^2(x + 4\varepsilon)^2 - 2\lambda^2 \left\{x^2 + 4\varepsilon x + 8\varepsilon^2 \frac{|f|^2}{\lambda^2}\right\} + \lambda^4\right] = 0 \quad (16)$$

on voit facilement qu'en plus des racines doubles $x = \pm \lambda$, il y a 4 solutions approchées :

$x = \pm |f|$ ou $E = E_P \pm |f|$ (bande p)

$x + 4\varepsilon = \pm |f|$ ou $E = E_S \pm |f|$ (bande s)

Considérons d'abord la bande s. En remplaçant x par $-4\varepsilon \pm |f|$ dans les expressions (15) on trouve que

$$\text{Ré}\,(A_n^* A'_n) \propto \mp \varepsilon^8 |f|\ \text{Ré}\, f \quad (17)$$

la signe $+$ étant relatif au bas de la bande.

Pour les petites valeurs de $|\boldsymbol{k}|$ qui correspondent aux extrémités de la bande, Ré f est positif. Par conséquent, comme dans le cristal à un atome par maille, les électrons correspondant au bas de la bande sont sur des orbitales de liaison et inversement. Précisons davantage : la bande s peut en fait être considérée comme formée de 2 bandes qui se chevauchent plus ou moins suivant la direction de $\boldsymbol{k}$ dans l'espace réciproque. Sur les figures 5a

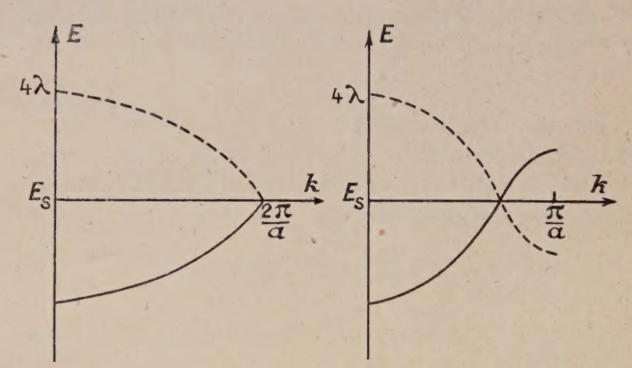


FIG. 5a et b. — Variations de l'énergie des électrons d'une bande $2s$ en fonction de k, pour la structure du diamant (sans hybridation) :

a) dans la direction [100] : les parties liante (en trait plein) et antiliante (en pointillé) ne chevauchent pas.

b) dans la direction [111] : les bandes liante et antiliante chevauchent partiellement.

et b, on a porté les courbes $E(k)$ suivant les directions [100] et [111] qui représentent deux cas extrêmes : l'un où il n'y a pas de chevauchement, l'autre où le chevauchement est maximum.

Suivant la direction [100], $\boldsymbol{k}$ varie de 0 à $\left[\frac{2\pi}{a}\ 0\ 0\right]$ et

$$\text{Ré}\, f = \lambda(1 + \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_1 + \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_2 + \cos \boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_3) \quad (18)$$

varie de λ à 0. La bande s est dans ce cas partagée en 2 demi-bandes : entièrement liante (courbe pleine) et antiliante (courbe en pointillé).

Suivant la direction [111], $\boldsymbol{k}$ varie de 0 à $\left[\frac{\pi}{a}\frac{\pi}{a}\frac{\pi}{a}\right]$ et Ré f varie de λ à $-\lambda/2$. La courbe pleine (*fig.* 5*b*) correspond encore à des électrons de liaison, la courbe en pointillé à des électrons d'antiliaison. On voit cependant que le bas de la bande s est encore, dans un domaine d'énergie assez large, entièrement « liant » et inversement.

Dans le cas de la bande p pour laquelle $x = \pm |f|$, on obtient, en ne retenant que les termes de 6ᵉ ordre en λ

$$\text{Ré}\,(A_1^* A_1') \propto \mp \varepsilon^4 |f| \lambda(|f|^2 + \lambda^2) \left(2 \text{ Ré} f - \frac{|f|^2 + \lambda^2}{\lambda}\right)\left(2 \text{ Ré} f - \frac{4\lambda}{|f|^2 + \lambda^2}\right) \quad (19)$$

et des expressions analogues pour les autres coefficients.

Pour connaître le signe de (19) aux petites valeurs de $|\boldsymbol{k}|$, il suffit de poser $|f| = \lambda(1 - \delta)$ avec $\delta \ll 1$. On obtient immédiatement :

$$\text{Ré}\,(A_1^* A_1') \propto \mp \varepsilon^4 \lambda |f| (|f|^2 + \lambda^2) [2 \text{ Ré} f - 2\lambda(1 - \delta)]^2 \quad (20)$$

le signe + étant toujours relatif au bas de la bande. Par conséquent, il y a bien renforcement de la densité électronique entre premiers voisins pour les électrons du bas de la bande p et inversement.

b) *Avec hybridation :* $\lambda \gg \varepsilon$. — Outre les 2 racines doubles $x = \pm \lambda$, l'équation séculaire (13) admet 4 solutions approchées différant peu de $\pm \lambda$ dans l'approximation $\varepsilon \ll \lambda$.

$$x = \lambda - 2\varepsilon \pm 2\frac{|f|}{\lambda}\varepsilon \text{ (bande supérieure)}$$

$$x = -\lambda - 2\varepsilon \pm 2\frac{|f|}{\lambda}\varepsilon \text{ (bande inférieure).}$$

Les bandes correspondantes sont fortement hybridées. Si l'on porte (21) dans l'expression (14) des coefficients, en ne retenant que les termes du 2ᵉ ordre en ε, on obtient la relation générale très simple :

$$A_n = \pm A_n'^* \quad \begin{array}{l} - \text{ pour la bande supérieure} \\ + \text{ pour la bande inférieure.} \end{array}$$

Par conséquent la densité électronique dans la région comprise entre 2 atomes voisins $\boldsymbol{r}_j$ et $\boldsymbol{r}_l'$, sera :

$$|\Psi_{\boldsymbol{k}}|^2 = |A_n|^2(\psi_{jn}^2 + \psi_{ln}'^2 \pm 2\psi_{jn}\psi_{ln}') \quad (22)$$

Tous les électrons de la bande supérieure seront donc sur des orbitales d'antiliaison. Inversement, a bande inférieure sera entièrement liante, ce qui rend compte parfaitement de la stabilité particulière du C-diamant, dont tous les électrons de valence, placés tous dans la bande inférieure stable, contribuent aux liaisons interatomiques. Nous retrouverons un résultat analogue en utilisant l'approximation des électrons presque libres.

2. Approximation des électrons presque libres.

— Après avoir rappelé brièvement le principe de la méthode, nous étudierons le cas d'un cristal à un atome par maille puis la structure cubique diamant.

2.1. Considérations générales. — Les fonctions d'onde des électrons soumis à un potentiel périodique $V(\boldsymbol{r})$, étant solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\psi(\boldsymbol{r}) + 2(E - V)\,\psi(\boldsymbol{r}) = 0 \quad (23)$$

on sait que l'approximation des électrons presque libres consiste à traiter le potentiel $V(\boldsymbol{r})$ comme une petite perturbation. Les fonctions d'onde $\psi(\boldsymbol{r})$ diffèrent donc très peu des fonctions d'onde d'électrons libres, qui sont de la forme

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}} \quad (24)$$

avec

$$k_0^2 = 2E \quad (25)$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, la répartition électronique est uniforme dans l'espace ; le potentiel $V(\boldsymbol{r})$ modifie légèrement cette répartition et c'est ce changement que nous voulons étudier. Pour des électrons d'énergie E, il peut s'écrire :

$$\Delta\rho = \psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r})\,n(E) - \psi_0(\boldsymbol{r})\,\psi_0^*(\boldsymbol{r})\,n_0(E) \quad (26)$$

où $n(E)$ représente la densité des états d'énergie voisine de E par unité de volume et par unité d'énergie dans l'approximation des électrons presque libres et $n_0(E)$ cette même densité dans l'hypothèse des électrons libres.

Puisque $\psi(\boldsymbol{r})$ diffère peu de $\psi_0(\boldsymbol{r})$, posons :

$$\psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r}) = \psi_0(\boldsymbol{r})\,\psi_0^*(\boldsymbol{r}) + \delta[\psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r})] \quad (27)$$

$$n(E) = n_0(E) + \delta n(E)$$

On aura donc, en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$\Delta\rho \simeq \delta[\psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r})]\,n_0(E) + \psi_0^*(\boldsymbol{r})\,\psi_0(\boldsymbol{r})\,\delta n(E) \quad (29)$$

Le terme $\delta[\psi(\boldsymbol{r})\,\psi^*(\boldsymbol{r})]\,n_0(E)$ dépend de $\boldsymbol{r}$: il représente donc une modification non uniforme de la répartition électronique. Dans l'approximation des électrons presque libres, il y aura par conséquent renforcement de la densité électronique dans certaines régions. Le terme $\psi_0(\boldsymbol{r})\,\psi_0^*(\boldsymbol{r})\delta n\,(E)$ représente une variation uniforme de la répartition et est d'ailleurs du second ordre par rapport au premier terme (cf. Appendice).

2.2. Détermination de la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r})$.

2.2.1. *Bas de la* 1re *bande :* $V(\boldsymbol{r})$ ayant la période du réseau cristallin, les solutions de l'équation (23) seront donc des fonctions de Bloch :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = u(\boldsymbol{r})\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} \qquad (30)$$

où $u(\boldsymbol{r})$ a la période du réseau $V(\boldsymbol{r})$ et $u(\boldsymbol{r})$ peuvent se développer en série de Fourier : on aura donc, si $\boldsymbol{n}$ est un vecteur de réseau réciproque

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{n\neq 0} V_n\, \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{nr}} \qquad (31)$$

en choisissant le zéro de l'énergie de manière que la valeur moyenne de $V(r)$ soit nulle.

$$u(\boldsymbol{r}) = B_0\left(1 + \sum_{n\neq 0} B_n\, \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{nr}}\right) \qquad (32)$$

La fonction d'onde peut alors s'écrire :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = B_0\left(\mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} + \sum_{n\neq 0} B_n\, \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}}\right) \qquad (33)$$

B_0 est un facteur de normalisation : Dans l'approximation des électrons presque libres, les coefficients B_n sont très petits devant l'unité et s'obtiennent par approximations successives.

En reportant l'expression (33) dans l'équation (23), on obtient, au premier ordre en V_n

$$B_n \simeq \frac{2V_n}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2} \qquad (34)$$

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} + \sum_{n\neq 0} \frac{2V_n}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2}\, \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}} \qquad (35)$$

Si l'on tenait compte des termes du second ordre en V_n, on aurait :

$$B_n = \frac{2V_n + 4\dfrac{\sum\limits_{p\neq 0}\sum\limits_{q\neq 0} V_p V_q}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})^2}}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2}$$

evec $\boldsymbol{p} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{n}$.

Enfin, au second ordre en V_n, le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ est relié à l'énergie E des électrons par la relation :

$$2E = k^2 + \frac{\sum\limits_{n\neq 0} 4|V_n|^2}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2}. \qquad (36)$$

2.2.2. *Voisinage d'une limite de zone.* — Les résultats précédents ne sont valables que si tous les coefficients B_n sont petits devant l'unité, c'est-à-dire si $\boldsymbol{k}$ n'est pas voisin d'une zone de Brillouin.

Si $\boldsymbol{k}$ aboutit sur une limite de zone, c'est-à-dire si $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2 = \boldsymbol{k}^2$ par exemple, le coefficient B_n correspondant n'est plus négligeable devant l'unité ; la fonction d'onde se réduit à :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = B_0[\mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} + B_n\, \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}}]. \qquad (37)$$

La courbe représentant les variations de l'énergie E des électrons en fonction de $\boldsymbol{k}$ présente des discontinuités chaque fois que $\boldsymbol{k}$ aboutit sur une limite de zone de Brillouin (*fig.* 6). A une telle

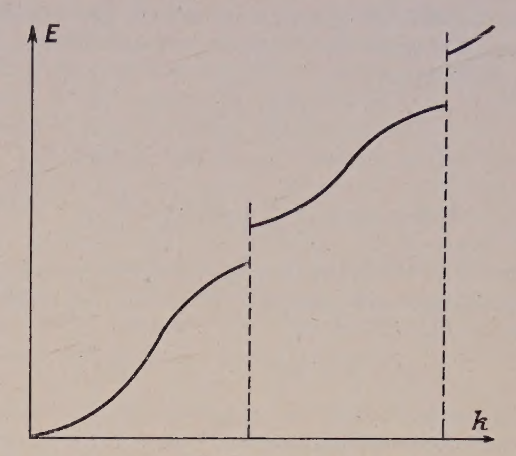


Fig. 6. — Variations de l'énergie des électrons presque libres en fonction de k.

valeur de $\boldsymbol{k}$ correspondent deux valeurs de l'énergie, l'une relative au haut d'une bande, l'autre au bas de la bande suivante. Ces valeurs de l'énergie s'obtiennent en reportant l'expression (37) dans l'équation (23).

Pour les électrons du haut d'une bande, on obtient :

$$E = k^2 - |V_n|$$

avec
$$B_n = -\frac{V_n}{|V_n|}$$

et
$$\psi(\boldsymbol{r}) = B_0\left[\mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} - \frac{V_n}{|V_n|}\, \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}}\right]. \qquad (38)$$

Pour les électrons du bas de la bande suivante, on obtient :

$$E = k^2 + |V_n|$$

avec
$$B_n = +\frac{V_n}{|V_n|}$$

et
$$\psi(\boldsymbol{r}) = B_0\left[\mathrm{e}^{i\boldsymbol{kr}} + \frac{V_n}{|V_n|}\, \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}}\right]. \qquad (38)$$

2.3. Étude de la répartition électronique. — La variation de répartition électronique dans l'espace dépend essentiellement du terme

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})]$$

qui seul est fonction de $\boldsymbol{r}$. Dans le cas où $\boldsymbol{k}$ n'est pas voisin d'une limite de zone ce terme peut s'écrire au premier ordre en V_n

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})] = \sum_{n\neq 0} \frac{2V_n\, \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{nr}}}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2} + \sum_{n\neq 0} \frac{2V_n^*\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{nr}}}{2E - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{n})^2}. \qquad (40)$$

Si τ est le volume de la maille élémentaire

$$V_n = \frac{1}{\tau}\iiint V(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{nr}}\, d\tau \qquad (41)$$

Considérons un cristal à un atome par maille et prenons l'origine de la maille sur un atome. Par suite de la symétrie :

$$V_n = V_{-n} \qquad (42$$

En d'autres termes, V_n est réel si bien que

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})] = \sum_{n\neq 0} \frac{4V_n \cos \boldsymbol{nr}}{2E - (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{n})^2}. \qquad (43)$$

Pour les électrons de la première bande, le dénominateur est négatif. En effet au premier ordre en V_n

$$2E - (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{n})^2 = -n^2 + 2\boldsymbol{kn} \qquad (44)$$

et puisque $\boldsymbol{k}$ est un vecteur situé à l'intérieur de la première zone de Brillouin

$$\boldsymbol{k}.\boldsymbol{n} < n^2/2$$

D'autre part V_n est négatif (1). Il y aura donc, d'après l'équation (43) augmentation de la densité électronique chaque fois que l'un des termes en cos $\boldsymbol{nr}$ sera égal à 1, c'est-à-dire quand $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{n}$ sont orthogonaux.

Si $\boldsymbol{k}$ aboutit sur la limite de la première zone de Brillouin $\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})]$ s'écrit pour les électrons du haut de la première bande.

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})] = \frac{-V_n}{|V_n|}\cos \boldsymbol{nr} \qquad (45)$$

et dans ce cas il y a encore augmentation de la densité électronique lorsque $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{n}$ sont orthogonaux.

Dans le cas d'un cristal à un atome par maille, il y a donc pour la première bande, renforcement de la densité électronique dans des plans passant par l'atome et perpendiculaires aux vecteurs du réseau réciproque. Ces plans, parallèles aux limites de zone de Brillouin, sont des plans réticulaires du cristal et se coupent suivant des droites joignant les atomes entre eux. Il est à noter que les renforcements de densité électronique sont d'autant plus grands que $|\boldsymbol{n}|$ est plus petit. Ils seront donc plus importants dans la direction des *premiers* voisins qui se trouvent dans les plans réticulaires les plus denses. Ces résultats sont valables pour tous les électrons de la première bande ; autrement dit la première bande est totalement « liante ».

Les bandes suivantes sont « antiliantes » dans le bas et « liantes » dans le haut ; en effet pour les électrons du bas d'une bande $\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})]$ est de la forme

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})] = \frac{V_n}{|V_n|}\cos \boldsymbol{nr}. \qquad (46)$$

Il y a donc affaiblissement de la densité électroniquement quand $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{n}$ sont orthogonaux, tandis que pour les électrons du haut d'une bande l'expression (45) valable quelle que soit la bande considérée, montre qu'il y a augmentation de la densité électronique quand $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{n}$ sont orthogonaux.

En conclusion, dans l'approximation des électrons presque libres, seule la première bande est totalement liante, les autres sont « antiliantes » dans le bas, « liantes » dans le haut.

On peut remarquer que, pour la première bande, les renforcements de densité électronique suivant les liaisons sont plus forts dans le haut de la bande que dans le bas. En particulier, les aliages types Hume Rothery, pour lesquels la première bande est remplie de façon que sa surface de Fermi touche juste la première zone de Brillouin, sont spécialement stables, leurs structures renforçant les liaisons.

Nous allons voir que les résultats précédents peuvent s'étendre facilement aux cas de substances contenant plus d'un atome par maille à condition que le motif comporte un centre de symétrie. C'est le cas du diamant.

2. 4. Application du diamant. — Les deux atomes du motif (*fig.* 7) étant placés respectivement en $\boldsymbol{r}_1 = a\left[-\frac{1}{8} - \frac{1}{8} - \frac{1}{8}\right]$ et $\boldsymbol{r}'_1 = a\left[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\right]$ l'origine est alors centre de symétrie et la relation (44) reste valable :

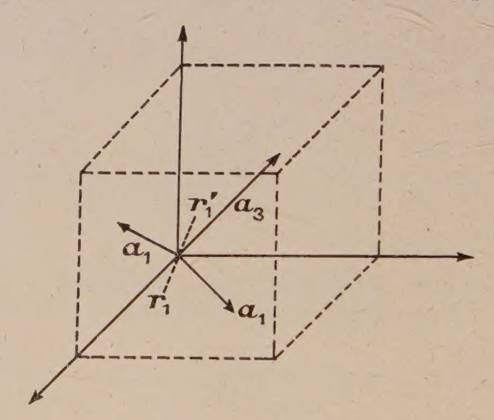


Fig. 7. — Structure du diamant c. f. c. : les deux atomes du motif sont placés en $\boldsymbol{r}_1$ et $\boldsymbol{r}'_1$, symétriquement par rapport à l'origine.

$$\delta[\psi(\boldsymbol{r})\ \psi^*(\boldsymbol{r})] = \sum_{n\neq 0} \frac{4V_n \cos \boldsymbol{nr}}{2E - (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{n})^2} \qquad (47)$$

(1) V_n se comporte comme $\int_0^{a/2} r\, V(r) \sin nr\, dr$. dans le cas d'un cristal par maille la fonction $r\,V(r)$ est une fonction négative monotone croissante, V_n est donc négatif. Dans le cas d'un cristal à 2 atomes par maille (diamant) on peut encore conclure que pour les petites valeurs de $|n|$ V_n est négatif.

où les V_n sont réels. Comme nous allons le voir, certains de ces coefficients sont nuls.

La maille élémentaire du réseau direct, cubique à faces centrées, étant définie par les vecteurs de base :

$$\boldsymbol{a}_1 = a\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right] \qquad \boldsymbol{a}_2 = a\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right] \qquad \boldsymbol{a}_3 = a\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right] \tag{48}$$

les vecteurs de base du réseau réciproque, cubique centré, seront

$$\boldsymbol{k}_1 = \frac{2\pi}{a}[1\ 1\ \bar{1}] \qquad \boldsymbol{k}_2 = \frac{2\pi}{a}[1\ \bar{1}\ 1]$$

$$\boldsymbol{k}_3 = \frac{2\pi}{a}[\bar{1}\ 1\ 1] \tag{49}$$

Écrivons alors :

$$V(\boldsymbol{r}) = V_1(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1) + V_1'(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1') \tag{50}$$

où

$$V_{n1} = \frac{1}{\tau}\iiint V_1(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)}\, \mathrm{d}\tau \tag{51}$$

$$V_{n1}' = \frac{1}{\tau}\iiint V_1'(r - r_1')\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1')}\, \mathrm{d}\tau \tag{52}$$

si bien que,

$$V_n = \frac{1}{\tau}\iiint V(\boldsymbol{r})\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1}\mathrm{d}\tau = V_{n1}\,\mathrm{e}^{i\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1} + V_{n1}'\,\mathrm{e}^{i\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1'}. \tag{53}$$

Étant donné la symétrie des deux atomes,

$$V_{n1} = V_{n1}'$$

d'où

$$V_n = 2V_{n1} \cos \boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1 \tag{54}$$

On verrait facilement que pour tous les vecteurs

$$\boldsymbol{n} = n_1\,\boldsymbol{k}_1 + n_2\,\boldsymbol{k}_2 + n_3\,\boldsymbol{k}_3 \tag{55}$$

tels que l'on ait, p étant un nombre entier,

$$n_1 + n_2 + n_3 = 2 + 4p \tag{56}$$

les coefficients V_n sont nuls. Par conséquent, il y aura renforcement de densité électronique dans tous les plans passant par l'origine et perpendiculaires à tous les vecteurs $\boldsymbol{n}$ du réseau réciproque, sauf ceux qui satisfont à la condition (56). Notons que ce renfoncement de densité est maximum dans les trois plans correspondant aux vecteurs $\boldsymbol{n}$ de module minimum. Ces plans ont pour équations :

$$\begin{aligned} -x + y + z &= 0 \\ x - y + z &= 0 \\ x + y - z &= 0. \end{aligned} \tag{57}$$

Mais le résultat essentiel est le suivant : il y aura un renforcement important de densité électronique au voisinage de l'origine, point commun à tous les plans définis précédemment. En d'autres termes, pour tous les électrons de la bande, quelle que soit leur énergie, il y a un renforcement de densité dans une petite région entourant le centre de symétrie de deux atomes voisins.

Conclusion. — Les deux approximations que nous avons considérées pour déterminer la répartition dans l'espace des électrons d'un cristal conduisent à des résultats présentant une certaine similarité. Résumons-les brièvement :

a) Cas d'un cristal a un atome par maille. — Dans l'approximation des liaisons fortes, nous avons montré que la densité électronique par rapport à celle qui existe dans l'atome libre est renforcée ou diminuée dans la direction des premiers voisins selon que l'énergie des électrons considérés est voisine du bas ou du sommet de la bande. Dans une bande pleine, ces effets se compensent et la densité électronique est la même que dans l'atome libre. Dans une bande partiellement remplie, il y aura renforcement de densité électronique dans la direction des premiers voisins.

Dans l'approximation des électrons presque libres, la densité électronique, uniforme pour des électrons complètement libres, est modifiée de la façon suivante : il y a pour la première bande renforcement de charge dans des plans passant par chaque atome et parallèles aux limites de zone de Brillouin. Ces plans ont des points et des droites communs de telle sorte que le renforcement de densité électronique est prépondérant sur chaque atome et dans la direction des premiers voisins. Il y a donc une certaine similarité entre les résultats obtenus dans les deux approximations pour une bande assez peu remplie. Mais dans l'approximation des électrons presque libres, il y a renforcement de densité électronique pour tous les électrons de la bande quelle que soit leur énergie ; cet effet diffère donc notablement de celui que prédit l'approximation des liaisons fortes au fur et à mesure que la bande se remplit. Il semble donc que l'approximation des électrons presque libres ne soit pas valable quand la bande de valence est presque pleine.

b) Structure du diamant. — Les résultats relatifs à cette structure, dans l'approximation des liaisons fortes, sont essentiellement différents selon que les bandes d'énergie sont hybridées ou non.

Si les bandes sont de caractère déterminé s ou p, on trouve, comme précédemment, que la répartition de la charge dépend de la localisation de l'énergie des électrons dans la bande. Plus précisément, les électrons dont l'énergie est voisine du bas de la bande s ou p sont sur des orbitales de liaison ou inversement.

Mais s'il y a hybridation des fonctions s ou p dans chaque bande, c'est la bande toute entière

qui devient liante ou antiliante, selon que son énergie moyenne est, relativement, plus basse ou plus élevée. Dans le C diamant en particulier, tous les électrons de valence contribuent à la liaison interatomique.

On arrive au même résultat dans l'approximation des électrons presque libres. En effet, quelle que soit l'énergie des électrons de la première bande, leur densité est renforcée d'une façon importante dans une petite région entourant le centre de symétrie de deux atomes voisins. Ces charges interstitielles ont été mises en évidence, expérimentalement, par Mamedov [10] qui a fait récemment des mesures aux rayons X sur le C diamant et le silicium. Il a trouvé des raies qui s'expliquent bien si l'on admet l'existence de charges, assez bien localisées dans le C diamant, plus diffuses dans le silicium et placées entre deux atomes voisins. Il est difficile de faire actuellement une comparaison quantitative entre nos résultats et ces données expérimentales, encore peu précises, mais la chose vaudrait peut-être la peine d'être tentée.

Nous sommes heureux d'exprimer ici notre gratitude à M. le Pr J. Friedel qui nous a proposé ce problème et nous a constamment guidés au cours de ce travail.

APPENDICE

Étude de la densité des états d'énergie. — Dans le cas des électrons libres, les surfaces d'énergie constante sont des sphères ($k_0^2 = 2E$) de volume $\mathcal{V}_0$.

$$\mathcal{V}_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3}\pi E^{3/2} \qquad (58)$$

La densité $n_0(E)$ des états d'énergie voisine de E par unité de volume et par unité d'énergie est

$$n_0(E) = \frac{1}{8\pi^3}\frac{\mathrm{d}\mathcal{V}_0}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{8\pi^3}4\pi\sqrt{2}\,E^{1/2}$$

soit

$$n_0(E) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2}E^{1/2}. \qquad (59)$$

La courbe représentant les variations $n_0(E)$ en fonction de E est une parabole, la parabole des électrons libres (*fig.* 8).

Dans le cas des électrons presque libres, l'énergie E des électrons est reliée au vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ par la relation (36)

$$2E = k^2 + \sum_{n\neq 0}\frac{4\,|V_n|^2}{2E - (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{n})^2} \qquad (36)$$

les surfaces d'énergie constante sont des sphères légèrement déformées (la déformation augmente avec E) de volume $\mathcal{V}$.

La densité des états d'énergie $n(E)$ sera déterminée à partir de $\mathcal{V}$

$$n(E) = \frac{1}{8\pi^3}\frac{\mathrm{d}\mathcal{V}}{\mathrm{d}E}. \qquad (60)$$

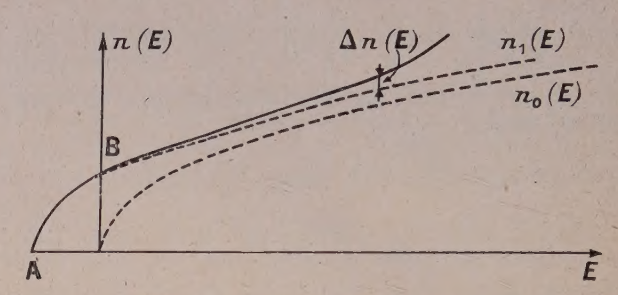


FIG. 8. — Variations de la densité d'états $n(E)$ pour des électrons presque libres dans un cristal cubique simple (en trait plein). Cette courbe d'abord confondue avec la courbe $n_1(E)$ déduite par translation de la parabole des électrons libres $n_0(E)$ (en pointillé), s'en écarte ensuite de Δn (E), fonction croissante de l'énergie.

Le volume $\mathcal{V}$, pour une valeur donnée de l'énergie, diffère du volume $\mathcal{V}_0$ correspondant par des termes du deuxième ordre en V_n, par conséquent

$$\delta n(E) = n(E) - n_0(E)$$

est du deuxième ordre en V_n

Le calcul de $n(E)$ peut être effectué dans le cas du réseau cubique.

Nous supposerons que le réseau direct est un réseau cubique de maille a, le réseau réciproque sera donc un réseau cubique de côté $2\pi/a = n$. Dans l'expression (36) nous ne tiendrons compte que des coefficients V_n correspondant aux valeurs de $\boldsymbol{n}$ de plus faible module $(2\pi/a)$ soit

$$\boldsymbol{n} = \pm\boldsymbol{k}_1 \qquad \boldsymbol{n} = \pm\boldsymbol{k}_2 \qquad \boldsymbol{n} = \pm\boldsymbol{k}_3.$$

Par raison de symétrie ces six coefficients sont égaux, soit V_n leur valeur commune.

Dans ces conditions, le volume $\mathcal{V}$ limité par une surface d'énergie E constante peut se calculer facilement en coordonnées sphériques et l'on obtient en faisant un développement de $\mathcal{V}$ suivant les puissances croissantes de E, dans le cas où $n^2/8 \gg E \gg 0$.

$$\mathcal{V} = \frac{8\pi\sqrt{2}}{3}E^{3/2} + \frac{24\pi|V_n|^2}{n}\left[\frac{2\sqrt{2}\,E^{1/2}}{n} + \frac{16\sqrt{2}\,E^{3/2}}{3n^3} + \frac{(2\sqrt{2})^5\,E^{5/2}}{5n^5}\right]$$

soit

$$n(E) = \frac{1}{8\pi^3}\left[4\pi\sqrt{2}\,E^{1/2} + 24\pi\sqrt{2}\,E^{-1/2}\frac{|V_n|^2}{n^2} + 112\pi\frac{\sqrt{2}\,E^{1/2}|V_n|^2}{n^4} + 12\pi\frac{(2\sqrt{2})^5\,E^{3/2}|V_n|^2}{n^6}\right].$$

Dans le cas où $E \neq 0$ on obtient

$$n(E) = \frac{1}{8\pi^3}\left(\frac{8\pi\sqrt{6}}{3}\frac{|V_n|}{n} + \frac{\pi\sqrt{6}}{3}E\frac{n}{|V_n|}\right).$$

La courbe représentant les variations de $n(E)$ en fonction de E (*fig.* 8) passe par les points A et B

$$A\begin{cases} n(E) = 0 \\ E = -\dfrac{12|V_n|^2}{n^2} \end{cases} \qquad B\begin{cases} E = 0 \\ n(E) = \dfrac{1}{8\pi^3}\left(\dfrac{8\pi\sqrt{6}}{3}\dfrac{|V_n|}{n}\right) \end{cases}$$

la pente de la courbe en B est égale à

$$\frac{1}{8\pi^3}\left[\frac{\pi\sqrt{6}}{3}E\frac{n}{|V_n|}\right].$$

Or, si l'on fait subir à la parabole des électrons libres (tracée en pointillés sur la figure 8) une translation le long de l'axe des énergies de manière à amener son sommet en A, on obtient la courbe $n_1(E)$ d'équation

$$n_1(E) = \frac{1}{8\pi^3}\left[4\pi\sqrt{2}\left(E - \frac{12|V_n|^2}{n^2}\right)^{1/2}\right].$$

La courbe $n_1(E)$ passe par B et a en B la même pente que la courbe $n(E)$. On peut donc supposer qu'au 2e ordre en $|V_n|$ les courbes $n(E)$ et $n_1(E)$ sont confondues entre A et B. Au fur et à mesure que E augmente les deux courbes s'écartent l'une de l'autre.

L'écart $\Delta\, n(E)$ entre les deux courbes est :

$$\Delta n(E) = n(E) - n_1(E) = \frac{1}{8\pi^3}\left[192\pi\sqrt{2}\frac{|V_n|^2}{n^4}E^{1/2} + 12\pi(2\sqrt{2})^5 E^{3/2}\frac{|V_n|^2}{n^6}\right].$$

L'écart $\Delta n(E)$ augmente avec E.

Les résultats précédents sont valables tant que $\boldsymbol{k}$ n'est pas voisin d'une limite de zone, c'est-à-dire quand la surface $E = C^{te}$ ne touche pas la limite de zone.

Dans le cas des électrons presque libres, pour de faibles valeurs de l'énergie, la densité des états d'énergie $n(E)$ est supérieure à celle des électrons libres, la variation $\delta n(E)$ augmente avec l'énergie.

Manuscrit reçu le 28 Septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] STERN (F.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 1399.
[2] WOOD (J. H.), *Phys. Rev.*, 1960, **117**, 714.
[3] PAULING (L.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 899.
[4] WEISS (R. J.) et DE MARCO (J. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 59.
[5] BATTERMAN (B. W.), *Phys. Rev.* Letters, 1959, **2**, 47.
[6] KOMURA et al., *Phys. Rev.* Letters, 1959, **3**, 268.
[7] KIMBALL (G. E.), *J. Chem. Physics*, 1935, **3**, 560.
[8] MORITA (A.), *Sci. Rep. Tohuhu Univ.*, 1949, **33**, 92.
[9] HALL (G. G.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 338.
[10] MAMEDOV (K. P.), *Soviet Phys. Crystallography*, 1960, **4**, 583. KONOBEEVSKII (S. T.) et MORITA (K. P.), *J. Exptl Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 1951, **21**, 953.

PROPRIÉTÉS DES SYSTÈMES FONDUS EN THÉORIE FONCTIONNELLE

Par JEAN-LOUIS DESTOUCHES,
Institut Henri-Poincaré.

Résumé. — Diverses transformations des équations fondamentales d'une partie fondue d'un système physique en théorie fonctionnelle. Objectivité des valeurs des coefficients m_j des corpuscules intervenant lors de la fusion. Propriétés des ondes distinguables dans une partie fondue. Ondes à phase linéaire. Conditions nécessaires et suffisantes pour que deux particules soient fondues ou non. Ondes d'états complètement fondus, particule fondue. Forme des termes non linéaires d'une partie fondue. Propriétés de l'onde moyenne d'une assemblée de systèmes fondus. Onde prévisionnelle ; démonstration des équations linéaires mises par M. L. de Broglie à la base de la théorie de la fusion. Propriétés de l'onde moyenne définie par une mesure ; obtention des équations de la théorie linéaire de la fusion de M. Louis de Broglie.

Abstract. — Several transformations of the fundamental equations for a melded part of a physical system in the functional theory of particles. Objectivity of the values of the m_j coefficients of the particles in the fusion process. Properties of the distinguishable waves in a melded part of a system. Linear phase waves. Necessary and sufficient conditions for two particles to be melded or not. Properties of the mean wave for a set of melded systems. Previsional wave ; deduction of the linear equations admitted in the linear de Broglie theory of fusion. Properties of the mean wave determined by measurement ; deduction of the linear de Broglie equations.

PROPRIÉTÉS DES SYSTÈMES FONDUS

1. **Introduction.** — Nous nous proposons d'étudier en théorie fonctionnelle quelques propriétés des systèmes contenant des parties fondues. Dans un article précédent [1] nous avons établi les équations de l'onde u_P d'une partie fondue P d'un système S : il y a une équation d'évolution (1) et n_P équations de condition (2) si la partie P contient n_P corpuscules :

$$i\hbar \frac{\partial u_P}{\partial t} = u_P \, \mathcal{S}^{(P)} \tag{1}$$

$$^{F}\mathcal{N}_j - \mathcal{H}_j^{(P)} - \frac{m_j}{M} \mathcal{S}^{(P)} = 0, \qquad (C_j \in P) \tag{2}$$

où $\mathcal{H}_j$ est une expression analytique de u_P formée à partir de l'opérateur hamiltonien $\mathfrak{H}_j$ du j^e corpuscule et $^{F}\mathcal{N}_j$ une expression analytique de u_P formée à partir du terme non linéaire de l'équation du j^e corpuscule de la partie P avant la fusion, enfin $\mathcal{S}^{(P)}$ est la somme des $^{F}\mathcal{N}_k - \mathcal{H}_k$ pour les n_p corpuscules C_k de la partie P. Les équations (2) sont liées par une identité qu'on obtient en ajoutant terme à terme les équations (2) compte tenu de la définition de $\mathcal{S}^{(P)}$.

2. **Transformation des équations.** — Multiplions l'équation (1) par la constante $\frac{m_j}{M}$ (les coefficients m_j sont sans rapport avec les masses d'inertie $m_{0,j}$ et on a $M =_d \sum m_j$ pour $j \in P$) et l'équation (2) par u_P, ajoutons membre à membre ; nous obtenons n_p équations de la forme :

$$i\hbar \frac{m_j}{M} \frac{\partial u_P}{\partial t} = u_P(^{F}\mathcal{N}_j - \mathcal{H}_j^{(P)}), \qquad (C_j \in P). \tag{3}$$

Réciproquement, si l'on ajoute toutes les équations (3) membre à membre, on obtient (1′) qui est identique à (1) compte tenu de la définition de $\mathcal{S}^{(P)}$. Multiplions (1′) par $\frac{m_j}{M}$ et soustrayons de (3), on obtient les équations (2), d'où :

THÉORÈME. — *Les $n_P + 1$ équations* (1) *et* (2) *d'une partie fondue P sont équivalentes aux n_p équations* (3).

Multiplions maintenant les équations (3) par $u_P^{\frac{m_j}{M}-1}$; le premier membre devient ainsi la dérivée de $u_P^{\frac{m_j}{M}}$; en remplaçant au second membre l'expression $\mathcal{H}_j^{(P)}$ par son expression définissante

$$\mathcal{H}_j^{(P)} =_d u_P^{-\frac{m_j}{M}} \cdot \mathfrak{H}_j^{\odot} \cdot u_P^{\frac{m_j}{M}} \tag{4}$$

nous obtenons le système de n_v équations

$$i\hbar \frac{\partial u_P^{\frac{m_j}{M}}}{\partial t} = (^{F}\mathcal{N}_j - \mathfrak{H}_j^{\odot}) \cdot u_P^{\frac{m_j}{M}}, \quad (C_j \in P). \tag{5}$$

En divisant par $u_P^{\frac{m_j}{M}-1}$ les deux membres des

équations (5) et introduisant la définition (4), nous obtenons les équations (3), d'où :

THÉORÈME. — *Une équation* (3) *est équivalente à l'équation* (5) *de même indice j.*

Des deux théorèmes précédents résulte ce corollaire :

COROLLAIRE. — *Les trois systèmes d'équations* (1) *et* (2), (3), (5) *sont équivalents.*

3. **L'onde $u_{I,P}$.** — Les coefficients m_j ont été jusqu'à maintenant laissés arbitraires. Pour aller plus loin, il faut fixer leur valeur. On pourrait en particulier poser $m_j = m_{0,j}$ et ainsi égaler les coefficients m_j aux masses au repos, mais c'est un autre choix qu'il faut faire. Convenons de choisir tous les coefficients m_j égaux, soit $m_j = m_1$, alors $M = n_P . m_1$ et $\frac{m_j}{M} = \frac{1}{n_P}$. Dans ces conditions, posons

$$u_{I,P} =_d u_P^{\frac{1}{n_P}} \quad (6)$$

alors en prenant la fonction $u_{I,P}$ au lieu de u_P, pour représenter le mouvement d'une partie fondue P, à partir de (5), nous obtenons pour $u_{I,P}$ le système de n_P équations :

$$i\hbar \frac{\partial u_{I,P}}{\partial t} = ({}^F\mathcal{N}_j - \mathfrak{H}_j^{\odot})\, u_{I,P} \qquad (C_j \in P). \quad (7)$$

On voit que l'on passe de (5) à (7) par la définition (6), par suite les systèmes (5) et (7) sont équivalents, alors du corollaire précédent résulte ce théorème :

THÉORÈME. — *Si les coefficients m_j sont choisis tous égaux, soit $m_j = m_1$, le système d'équations* (7) *pour la partie fondue P est équivalent aux systèmes d'équations* (1) *et* (2), (3), (5).

4. **Propriétés des coefficients m_j.** — Au début nous avons choisi des coefficients m_j arbitrairement. Puis nous avons constaté que si on les posait tous égaux entre eux, on obtenait des équations de la forme (7). On peut se demander si leur valeur est objectivement fixée ou s'ils demeurent arbitraires. Un mouvement du système est fixé par un ensemble de fonctions u_j solutions des équations du système. A partir des u_j, on calcule d'une manière univoque l'onde barycentrique u_P d'une partie P par

$$u_P = \prod_{j \in P} u_j.$$

Les ondes relatives pour la partie P sont définies par

$$u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma\ldots} = u_{j,\beta} \cdot u_{P,\alpha,\beta,\gamma,\ldots}^{-x}$$

où $x = \frac{m_j}{M}$. La partie P sera dans un état fondu si pour $j \in P$, on a $u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma:} = C^{te}$. Les coefficients m_j seront arbitraires si x peut être arbitraire ($x < 1$), la partie P demeurant dans un état fondu. Soit y une autre valeur du coefficient, $y \neq x$, alors si les ondes $u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma}$ sont des constantes pour la valeur x, elles ne peuvent pas l'être pour une valeur y. En effet, on aura

$$u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma,\ldots}^{(y)} = u_{j,\beta} \cdot u_{P,\alpha,\beta,\gamma,\ldots}^{-y} = u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma\ldots} \cdot u_{P,\alpha,\beta,\gamma,\ldots}^{x-y}$$

si $u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma\ldots}$ est une constante, comme $u_{P,\alpha,\beta,\gamma\ldots}$ est une fonction univoquement déterminée et non constante, $u_{r,j,\alpha,\beta,\gamma\ldots}$ ne peut pas être une constante si $y \neq x$, d'où :

THÉORÈME. — *Si une partie P d'un système* S *peut être fondue avec un choix m_j des coefficients, elle ne peut pas être fondue si l'on adopte un autre choix des coefficients* (sauf un changement d'unité ou, ce qui revient au même, sauf si $m_j' = \lambda m_j$ où λ est le même coefficient pour tous les C_j de la partie P). Or pour une partie, le fait d'être fondue est une propriété objective qui se voit sur les propriétés des fonctions d'ondes physiques ; les coefficients m_j doivent alors être choisis de façon à rendre compte de cette propriété, d'où ce corollaire:

COROLLAIRE. — *Si une partie P d'un système* S *admet un état fondu, les coefficients m_j intervenant dans la définition des ondes relatives sont objectivement déterminés* (*à un changement d'unité près*).

5. **Ondes distinguables dans une partie fondue.** — Soit une partie fondue P formée de n corpuscules $C_1, \ldots, C_n$. Avant la fusion, on a des ondes u_{j,α_j}, d'où une onde barycentrique et des ondes relatives :

$$u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = \prod_{j \in P} u_{j,\alpha_j}, \quad u_{r,j,\alpha_1,\ldots,\alpha_p} = u_{j,\alpha_j} \cdot u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_p}^{-m_j/M} \quad (8)$$

et le produit de toutes les ondes relatives est égal à l'unité.

Après fusion, on a, par définition de la fusion, des ondes relatives constantes, d'où l'expression des ondes u_j :

$$u_{r,j,\alpha_1,\ldots,\alpha_n} = C_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_n}, \quad u_{j,\alpha_j} = C_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_n} \cdot u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_n}^{m_j/M}. \quad (9)$$

De ces relations, on tire u_P en fonction d'une onde u_j quelconque :

$$u_{P,\alpha_1,\ldots\alpha_n} = C_{j,1,\alpha_1,\ldots,\alpha_n}^{-M/m_j} \cdot u_{j,\alpha_j}^{M/m_j}.$$

En égalant des seconds membres de la relation précédente pour diverses valeurs de j et α_j, on

obtient par exemple en choisissant les valeurs 1 et 1 pour les indices :

$$u_{j,\alpha_j} = C_{j,1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot C^{-m_j/m_1}_{1,1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot u^{m_j/m_1}_{1,1} \tag{10}$$

ainsi toutes les composantes α_j de toutes les fonctions u_j (pour $j \neq 1$) s'expriment au moyen de la seule fonction numérique $u_{1,1}$ et de constantes, Mais la formule précédente demeure valable si on remplace le deuxième indice 1 par α_1, d'où deux expressions pour u_{j,α_j} qu'on peut égaler ; on en tire

$$u_{1,\alpha_1} = C^{m_1/m_j}_{j,1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot C^{-m_1/m_j}_{j,\alpha_1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot C^{-1}_{r,1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot C_{1,\alpha_1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} \cdot u_{1,1} \tag{11'}$$

ainsi toutes les fonctions $u_{j,\alpha j}$ s'expriment au moyen d'une seule fonction numérique. Posons pour avoir des expressions symétriques

$$u =_{\mathrm{d}} a^{-1}_{1,1} \cdot u_{1,1}$$

où $a_{1,1}$ est une constante arbitraire, alors $u_{1,1} = a_{1,1} \cdot u$ et en portant cette expression de $u_{1,1}$ dans (10) et (11), nous obtiendrons les expressions des composantes u_{1,α_1} et de toutes les composantes des autres fonctions $u_{j,\alpha j}$, mais chacune de ces fonctions ne doit dépendre que d'un seul indice α_j, par suite le produit de toutes les constantes dans (10) et (11) compte tenu de l'expression de $u_{1,1}$ doit donner une constante ne dépendant que d'un seul indice α ; soit $a_{j,\alpha j}$ cette constante, on peut donc écrire :

$$u_{1,\alpha} = a_{1,\alpha} \cdot u, \qquad u_{j,\alpha_j} = a_{j,\alpha_j} \cdot u^{m_j/m_1}. \tag{12}$$

Donc *toutes les composantes u_{j,α_j} des ondes u_j des corpuscules fondus dans une partie P s'expriment au moyen d'une seule fonction numérique u et de constantes a_{j,α_j}, par suite l'onde barycentrique s'exprime aussi en fonction de u et des constantes a_{j,α_j} ; en outre les ondes relatives constantes s'expriment au moyen des constantes a_{j,α_j}.*

En effet, de (12) et (18), on tire

$$u_{P,\alpha_1,\dots,\alpha_n} = \prod_{j=1}^{n} a_{j,\alpha_j} \cdot u^{M/m_1}. \tag{13}$$

De (12), de (8) et de cette expression de u_P, on tire

$$u_{r,j,\alpha_1,\dots,\alpha_j,\dots,\alpha_n} = a_{j,\alpha_j} \cdot \left(\prod_{k=1}^{n} a_{k,\alpha_k}\right)^{-m_j/M} \tag{14}$$

qui donne bien une valeur constante pour les ondes relatives.

Les formules (12), (13), (14) se simplifient lorsque tous les coefficients m_j sont égaux entre eux : dans ce cas, on a 1 au lieu de m_j/m_1 et n au lieu de M/m_1, enfin $-1/n$ au lieu de $-m_j/M$.

De telles ondes pour une partie fondue P où l'on peut ainsi distinguer des ondes u_j pour chaque corpuscule de cette partie P sont appelées *ondes de corpuscules distinguables dans la partie fondue P*. Ces ondes correspondent à certains états de mouvements de la partie P.

6. **Ondes à phase linéaire.** — Un cas particulier d'ondes distinguables dans une partie fondue P est celui où la fonction u est à phase linéaire, ou plus généralement, celui où pour un des axes de coordonnées du repère, soit x, la phase de u est linéaire en x :

$$u = e^{i[px+\varphi(y,z,t)]} f(x, y, z, t).$$

alors toutes les ondes u_j de tous les corpuscules ont cette propriété ainsi que l'onde barycentrique : on a

$$u_{j,\alpha_j} = a_{j,\alpha_j} \cdot e^{i\frac{m_j}{m_1}(px+\varphi)} |f|^{\frac{m_j}{m_1}} ;$$

$$u_{P,\alpha_1,\dots,\alpha_q} = \left(\prod_{j=1}^{n} a_{j,\alpha_j}\right) e^{i\frac{M}{m_1}px+\varphi} |f|^{\frac{M}{m_1}}. \tag{15}$$

Réciproquement, supposons que les ondes u_j de la partie fondue P soient de la forme

$$u_{j,\alpha_j} = |f_{j,\alpha_j}| \cdot e^{i[p_j x + \varphi_j(y,z,t)]}$$

alors l'onde barycentrique est

$$u_P = \prod_j |f_{j,\alpha_j}| \cdot e^{i\,\Sigma_j(p_j x + \varphi)_j}$$

mais d'après le paragraphe précédent, toutes les fonctions u_{j,α_j} s'expriment au moyen d'une fonction numérique u et de constantes, alors on a des ondes de la forme (15) et par suite

$$p_j = \frac{m_j}{m_1} p, \qquad \Sigma_j\, p_j = \frac{M}{m_1} p.$$

En cas de phase linéaire, les formules précédentes ont lieu pour les trois coordonnées d'espace.

7. **Condition nécessaire et suffisante pour que deux particules soient fondues ou non.** — Considérons deux corpuscules C_1 et C_2 représentés par des ondes u_1 et u_2. Ces deux corpuscules appartiennent-ils ou non une partie fondue ? (Naturellement l'hypothèse où l'on a deux ondes u_1 et u_2 entraîne que si C_1 et C_2 appartiennent tous deux à une partie fondue P, celle-ci est dans un état où l'on peut distinguer les corpuscules C_1 et C_2.) Si C_1 et C_2 appartiennent à une partie fondue P, ils appartiennent à la partie fondue P_2 formée de ces deux corpuscules, en vertu du théorème sur les fusions successives [1]. Alors $u_{1\alpha}$ et $u_{2\beta}$ sont les composantes de u_1 et u_2 ; on a $u_{P2\alpha\beta} = u_{1\alpha} \cdot u_{2\beta}$ et pour des coefficients m_1 et m_2 on a des ondes relatives $u_{r,1,\alpha,\beta}$ et $u_{r,2,\alpha,\beta}$. Si P_2 est fondue, ces ondes relatives sont alors des constantes, et d'après les résultats du § 5, les ondes $u_{1\alpha}$ et $u_{2\beta}$ s'expriment au

moyen d'une fonction numérique u par les formules (12) ; dans ce cas il existe donc un nombre ρ tel que

$$u_{1,\alpha} = a_{1,\alpha} \cdot u \quad \text{et} \quad u_{2,\beta} = a_{2,\beta}\, u^{\rho}. \qquad (12_2)$$

Réciproquement, s'il existe un nombre ρ tel que les égalités précédentes aient lieu, on peut trouver m_1 et m_2 tels que $\rho = m_2/m_1$ et $M = m_1 + m_2$, l'unité de ces coefficients demeurant arbitraire ; alors de (13) et (14), il résulte que les ondes relatives sont des constantes, donc que les corpuscules C_1, C_2 appartiennent à une partie fondue, d'où :

THÉORÈME. — *Si u_1 et u_2 sont les fonctions d'ondes physiques de deux corpuscules C_1, C_2, une condition nécessaire et suffisante pour que ces corpuscules appartiennent à une partie fondue P est qu'il existe un nombre constant ρ tel que entre les composantes $u_{1.\alpha}$ et $u_{2.\beta}$ on ait des relations*

$$u_{2,\beta} = k_{\alpha\beta} \cdot u_{1,\alpha}^{\rho}$$

où les $k_{\alpha\beta}$ sont des constantes

Par contraposition, on en déduit :

COROLLAIRE. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que deux corpuscules C_1 et C_2 n'appartiennent pas tous deux à une partie fondue P est qu'il n'existe aucun nombre ρ tel que entre les composantes $u_{1.\alpha}$ et $u_{2.\beta}$ des deux corpuscules on ait*

$$u_{2.\beta} \cdot \overline{u_{1.\alpha}^{\rho}} = k_{\alpha\beta}$$

où les $k_{\alpha\beta}$ sont des constantes.

Ce résultat s'étend au cas où, au lieu de corpuscules C_1 et C_2, on considère des particules fondues P_1 et P_2 mais cette fois α et β sont remplacés par plusieurs indices.

8. **Ondes d'états complètement fondus.** — Pour une partie fondue P, aux ondes barycentriques u_P définies à partir d'ondes de corpuscules distinguables dans la partie fondue P, nous devons adjoindre d'autres ondes que nous appellerons *ondes d'états complètement fondus*. Elles seront définies comme les solutions u_P physiquement acceptables des équations (1) et (2) (ou d'un système équivalent (3) ou (5)).

Cette fois, on n'a plus les relations (10) ni (11), (12), (13), (14) et les diverses composantes $u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ ne sont pas proportionnelles entre elles et ne dépendent pas d'une seule fonction numérique u.

Dans le cas où l'on a des ondes $u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ dépendant d'une seule fonction numérique u et de constantes, on peut introduire des constantes a_{j,α_j} et l'on a des ondes distinguables, on revient au cas du § 4. Une partie P peut être formée de k parties P_1, P_2, ..., P_k fondues en P et distinguables dans P, les éléments de ces parties P_j étant non distinguables. Lorsque tous les coefficients m_j sont égaux entre eux, on peut définir des ondes $u_{I,P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ obéissant aux équations (7) : la partie fondue P constitue dans ce cas ce que nous appellerons une *particule fondue*. Les diverses composantes de $u_{I,P}$ ne sont pas proportionnelles entre elles si l'on se trouve dans un état complètement fondu et l'onde $u_{I,P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ ne dépend pas d'une seule fonction numérique u. Dans les états complètement fondus, on ne peut plus reconnaître le mouvement des éléments de la partie P, il n'y a plus d'ondes u_{j,α_j} des corpuscules, on a bien une partie dont le mouvement se comporte (pendant l'intervalle de temps où elle reste dans un tel état) comme une particule, sans qu'on puisse en distinguer des éléments. Les éléments par contre, se reconnaissent sur les opérateurs $\mathfrak{H}_j$ des équations (7).

Comme ondes particulières, on doit distinguer :

1° Les ondes $u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ dont la phase ne dépend que de la variable t (relativement au repère considéré) ; on les appellera *ondes d'états de repos* (relativement au repère auquel on rapporte les mouvements). Elles correspondent à une quantité de mouvement nulle.

2° Les ondes $u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$ dont les phases sont des constantes, on les appellera *ondes d'état d'annihilation*. Elles correspondent à une quantité de mouvement nulle et à une énergie nulle (y compris l'énergie $m_0 c^2$). Dans un changement de repère, une partie P dans un état d'annihilation reste dans un état d'annihilation.

A un système S, on peut toujours adjoindre des parties fondues dans un état d'annihilation sans modifier l'état dynamique du système S. Une partie P d'un système n'est susceptible d'être fondue que s'il existe au moins une onde u_P appartenant à l'un des types que nous venons de distinguer.

9. **Forme des termes non linéaires d'une partie fondue.** — Dans la théorie de la fusion pour une partie P formée de n corpuscules, nous sommes partis d'équations non linéaires pour chaque corpuscule :

$$i\hbar \frac{\partial u_j}{\partial t} = Q_j - \mathfrak{H}_j\, u_j \qquad (16)$$

puis nous avons introduit les expressions $\mathcal{N}_j$ par

$$\mathcal{N}_{j,\alpha_j} = \overline{u_{j,\alpha_j}^{-1}} \cdot Q_{j,\alpha_j}.$$

De là, au cours de la fusion, nous sommes passés à ${}^{F}\mathcal{N}_{j,\alpha_j}$ qu'on obtient à partir de $\mathcal{N}_{j,\alpha_j}$ en remplaçant les arguments u_{j,α_j} et les u_{k,α_k} par leur expression (9) une fois la fusion effectuée. Si les coefficients m_j sont égaux entre eux, on a les équations (7) avec les ${}^{F}\mathcal{N}_j$ et on peut poser

$$Q^{\odot}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = {}^{F}\mathcal{N}_{j,\alpha_j} \cdot u_{I,P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}.$$

Il faut ensuite prolonger les ${}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{j,\alpha_j}$ pour le cas des ondes complètement fondues ; ce prolongement peut ou non s'effectuer selon la forme du terme Q_{j,α_j}.

Dans l'équation (16), l'opérateur $\mathfrak{H}_j$ et le terme Q_j ne sont pas ceux d'un corpuscule isolé, mais ceux du corpuscule C_j au sein du système S. On peut poser

$$\mathfrak{H}_j = \mathfrak{H}_{j,0} + \mathfrak{R}_j \; ; \qquad Q_j = Q_{0,j} + Q_{I,j}$$

où $\mathfrak{H}_{j0}$ et $Q_{0,j}$ sont l'opérateur hamiltonien et le terme non linéaire du corpuscule C_j isolé, c'est-à-dire soumis à des actions extérieures, mais non soumis aux interactions avec les autres corpuscules du système. De même $\mathfrak{R}_j$ et $Q_{I,j}$ sont l'opérateur et le terme non linéaire dus à l'action des autres corpuscules du système S. En introduisant les quantités $\mathcal{N}$ correspondant aux termes $Q_{0,j}$ et $Q_{I,j}$, l'équation (21) prendra la forme

$$i\hbar \frac{\partial u_j}{\partial t} = (\mathcal{N}_{0,j} + \mathcal{N}_{I,j} - \mathfrak{H}_{0j} - \mathfrak{R}_j)\, u_j$$

Après la fusion, si tous les coefficients m_j sont égaux, l'équation (7) prendra alors la forme

$$i\hbar \frac{\partial u_{I,P}}{\partial t} = ({}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{0,j} + {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{I,j} - {}^{\mathrm{F}}\mathfrak{R}_j - \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j})\, u_{I,P}$$

${}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{0,j} + {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{I,j}$ n'est autre que ${}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_j$ de (7), mais l'opérateur $\mathfrak{R}_j$ qui opère sur u_j dépend, avant fusion, des fonctions u_k des autres corpuscules du système S, soit $\mathfrak{R}_j(u_1, \ldots, u_k, \ldots)$. Après fusion, chaque u_k a été remplacé par son expression (9) si bien que $\mathfrak{R}_j\, u_j$ est devenue une expression non linéaire en $u_{I,P}$, soit

$$\mathcal{R}_j(u_{I,P}) = \mathfrak{R}_j(u_{I,P})\,.\,u_{I,P}.$$

On peut alors poser

$$\begin{aligned} {}^{\mathrm{F}}Q_{0,j} &=_{\mathrm{d}} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{0,j}\, u_{I,P}, \\ {}^{\mathrm{F}}Q_{I,j} &=_{\mathrm{d}} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{I,j}\, u_{I,P} - \mathcal{R}_j(u_{I,P}) \\ {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}^{\odot}_j &=_{\mathrm{d}} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{0,j} + {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_{I,j} - u^{-1}_{I,P}\,\mathcal{R}(u_{I,P}), \end{aligned}$$

et l'équation (7) prend finalement la forme

$$i\hbar \frac{\partial u_{I,P}}{\partial t} = ({}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}^{\odot}_j - \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j})\, u_{I,P}. \qquad (17)$$

Dans ces conditions, le terme linéaire $\mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}$ ne comprend que l'opérateur issu d'un corpuscule isolé du système S et soumis seulement aux actions extérieures, tandis que le terme dû aux actions intérieures, c'est-à-dire aux autres corpuscules du système S est venu s'ajouter au terme non linéaire d'interaction. Ce terme peut d'ailleurs être de la forme $\alpha_4^{(j)}.\mathrm{k} + \mathcal{R}_{I,j}(u_{I,P})$ avec un premier terme qui vient se grouper avec le terme de masse, si bien que le groupement une fois effectué, les masses figurant dans les équations (7) peuvent ne pas être celles des corpuscules initiaux ; le terme d'interaction introduit une énergie de liaison servant à maintenir la fusion de la partie fondue P ; la masse au repos de la partie fondue P doit être inférieure à la somme des masses au repos des corpuscules ayant servi à former la partie P.

10. Les équations de la fusion de M. Louis de Broglie. — Si dans les équations (7), nous annulons le terme non linéaire ${}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}_j$ et si $\mathfrak{H}^{\odot}_j$ est l'opérateur déduit de l'hamiltonien d'une équation de Dirac d'un corpuscule de spin 1/2, nous obtenons des équations ayant exactement la même forme que les équations que M. Louis de Broglie a mises à la base de sa théorie des particules à spin par sa méthode de fusion. Cependant ici les équations (7) portent sur l'onde physique $u_{I,P}$ déduite de l'onde barycentrique u_G de la partie fondue P, tandis que dans la théorie de la fusion de M. Louis de Broglie [2] il s'agit au contraire de l'onde prévisionnelle ψ de la mécanique ondulatoire usuelle qui n'a qu'une signification statistique. Il ne suffit donc pas d'annuler le terme non linéaire ${}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}^{\odot}_j$ pour obtenir la théorie de la fusion de M. Louis de Broglie ; par contre, on peut l'obtenir après des considérations statistiques.

11. Propriétés de l'onde moyenne d'une assemblée de systèmes fondus. — Considérons selon la méthode de Gibbs une assemblée de N systèmes physiques S_k sans interaction entre eux et de même composition, à savoir n corpuscules de spin 1/2, et supposons que chacun de ces systèmes soit fondu ; le système S_k peut être décrit par la fonction d'onde physique $u_{IS,k}$. Considérons l'onde moyenne u_M de ces N systèmes

$$u_M = \frac{1}{N} \sum_k u_{IS,k}. \qquad (18)$$

Du système d'équations (7) pour les $u_{IS,k}$, il résulte que cette onde u_M satisfait au système d'équations dérivant de la relation

$$i\hbar \frac{\partial u_M}{\partial t} = \frac{i\hbar}{N} \sum_k \frac{\partial u_{IS,k}}{\partial t}.$$

Posons

$$Q_{M,j} =_{\mathrm{d}} \frac{1}{N} \sum_k {}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}^{\odot}_{j,k}\,.\,u_{IS,k}$$

Comme $\mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}$ est linéaire, on à

$$\frac{1}{N} \sum_k \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}\, u_{IS,k} = \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}\, u_M$$

d'où finalement pour u_M le système d'équations

$$i\hbar \frac{\partial u_M}{\partial t} = Q_{M,j} - \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}\, u_M \quad (j = 1, \ldots, n) \qquad (19)$$

Le système (19) ne diffère de (17) que par le fait

que le terme non linéaire est ici le terme moyen. De la compatibilité (qu'on suppose réalisée) des équations (7) donnant une solution $u_{\mathrm{IS},k}$ pour tout k de 1 à N, il résulte que l'on a une fonction u_{M} bien définie.

En refaisant, pour le cas d'un système fondu, le même raisonnement que nous avons fait dans le cas d'un corpuscule simple [3] (c'est-à-dire d'un corpuscule non fondu défini par une équation d'évolution sans équations de condition) on est conduit à ce résultat : *si les quatre conditions suivantes sont remplies :*

1° *Les termes non linéaires*

$$\mathrm{Q}^{\odot}_{j,k} = {}_{\mathrm{d}}{}^{\mathrm{F}}\mathcal{N}^{\odot}_{j,k}\, u_{\mathrm{IS},k}$$

sont bornés par un nombre b :

$$|\mathrm{Q}^{\odot}_{j,k}| < b.$$

2° Si $\mathsf{D}_j(u_{\mathrm{IS},k}, \varepsilon, t)$ *est l'ensemble des points* P *pour lesquels* $|\mathrm{Q}^{\odot}_{j,k}| > \varepsilon$ *à l'instant t et* R_{N} *le domaine dans lequel peuvent* se trouver les N systèmes fondus S_k, alors

$$\mathrm{vol}\ \mathsf{R}_{\mathrm{N}} \gg \sum_{j,k} \mathrm{Vol}\ \mathsf{D}_j(u_{\mathrm{IS},k}, \varepsilon, t).$$

3° *Il existe des sphères* $\mathsf{S}_{\mathrm{N}}(j, k, \varepsilon, t)$ *de rayon* r_{N} *qui contiennent les ensembles* $\mathsf{D}_j(u_{\mathrm{IS},k}, \varepsilon, t)$.

4° *Les centres des sphères* S_{N} *sont répartis au hasard dans le domaine* R_{N} *selon une densité de probabilité très voisine d'une densité uniforme.*

Alors avec une probabilité de l'ordre de

$$1 - \frac{\mathrm{Vol}\ \mathsf{D}_j(u_{\mathrm{IS},k}, \varepsilon, t)}{\mathrm{Vol}\ \mathsf{R}_{\mathrm{N}}}$$

le terme $\mathrm{Q}^{\odot}_{\mathrm{M},j}$ *de l'onde moyenne* u_{M} *de l'assemblée de systèmes* S *a son module* $|\mathrm{Q}^{\odot}_{\mathrm{M},j}|$ *inférieur à un nombre arbitraire* ε.

A la limite, en probabilité, l'onde u_{M} *obéit à un système d'équations linéaires*

$$i\hbar \frac{\partial u_{\mathrm{M}}}{\partial t} + \mathfrak{H}^{\odot}_{j,0}\, u_{\mathrm{M}} = 0 \quad (j = 1, \ldots, n). \qquad (20)$$

12. **Onde prévisionnelle.** — Statistiquement, l'onde moyenne u_{M} apparaît comme l'onde la plus probable pour cet ensemble de Gibbs de systèmes, et si les quatre conditions ci-dessous sont remplies, elle obéit au système d'équations (20). On est alors conduit à prendre comme onde prévisionnelle ψ à l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, une onde correspondant à l'onde la plus probable, donc correspondant à u_{M}. Comme l'onde ψ doit pouvoir être normée, on doit la poser proportionnelle à u_{M}, soit

$$\psi = K . u_{\mathrm{M}}$$

la constante K permettant la normalisation de ψ. Comme les équations (10) sont linéaires, la fonction ψ satisfait aux mêmes équations, d'où

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}\, \psi = 0 \quad (j = 1, \ldots, n). \qquad (21)$$

Si $\mathfrak{H}^{\odot}_{0,j}$ est l'opérateur déduit par fusion de l'hamiltonien d'un corpuscule de Dirac de spin 1/2, alors on constate que *le système d'équations* (21) *est identique au système d'équations que M. Louis de Broglie a placé à la base de sa théorie des particules à spin pour un corpuscule fondu de spin n/2.*

13. **Onde moyenne définie par une mesure.** — En généralisant le raisonnement que nous avons fait dans le cas d'un corpuscule simple [3], lors d'une mesure, on ne peut déterminer des conditions initiales précises sur l'ensemble $\{ u_i \}$ des ondes des corpuscules C_i d'un système S, et cela demeure valable dans le cas d'un système fondu.

On a un ensemble de mouvements possibles. On peut alors définir une onde la plus probable $\overline{u}$ et si les quatre conditions envisagées ci-dessus sont remplies, alors à la limite en probabilité, on a

$$i\hbar \frac{\partial \overline{u}}{\partial t} + \overset{\odot}{\mathfrak{H}_j}\, \overline{u} = 0 \quad (j = 1, \ldots, n) \qquad (22)$$

C'est à partir de cette fonction la plus probable que l'on devra calculer les prévisions. Avec une probabilité infiniment proche de l'unité, elle obéit à une équation linéaire, et à l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, les prévisions devront s'exprimer par une fonction d'onde ψ proportionnelle à $\overline{u}$. Cette fonction ψ obéit alors à la même équation, soit

$$\psi = k\overline{u}.$$

Ici encore le système d'équations (22) est identique au système que M. Louis de Broglie a mis à la base de sa théorie des particules à spin par sa méthode de fusion. Ainsi ce que nous avons appelé plus haut (§ 7), *particule fondue* se réduit à l'approximation linéaire à ce que M. Louis de Broglie a appelé particule fondue (mais ce n'est pas un corpuscule. Ne sont corpuscules que les éléments insécables, entrant ou non dans des parties fondues, du système S, c'est-à-dire en fait les particules de spin 1/2).

M. Louis de Broglie [2] a insisté sur le caractère peu satisfaisant des raisonnements qui l'ont conduit aux équations (11). Ici au contraire, grâce à la façon dont on représente un système de corpuscules en théorie fonctionnelle, que l'on se place au point de vue des ondes physiques u à l'approximation linéaire, ou ce qui est préférable, au point de vue prévisionnel à l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, soit à partir d'une assemblée de systèmes, selon la méthode de Gibbs, soit à partir d'une mesure, *on obtient les équations de*

M. Louis de Broglie des particules fondues sans aucune hypothèse particulière ou supplémentaire et d'une façon déductive rigoureuse en accord avec toutes les exigences physiques. C'est là un résultat important que fournit la théorie fonctionnelle et qui ne pouvait pas être obtenu par la mécanique ondulatoire usuelle parce qu'elle ne peut se passer d'utiliser un espace de configuration, ce qui est en désaccord avec les conditions imposées par la relativité, et parce qu'on ne peut pas définir de système de corpuscules en mécanique ondulatoire relativiste usuelle. Les résultats obtenus ici nous permettent d'écarter les objections qui ont pu être faites à la méthode de fusion. En particulier, à partir de la fusion de deux corpuscules de spin 1/2, on obtient la théorie du photon et de l'électromagnétisme non linéaire [4], et à partir de la fusion de quatre corpuscules de spin 1/2, on obtient la théorie du graviton et de la gravitation [5] ; les équations sont non linéaires comme toujours en théorie fonctionnelle. A l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, on retrouve la théorie linéaire de M. Louis de Broglie [6].

Manuscrit reçu le 13 juin 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Destouches (J. L.), *J. Physique Rad.*, 1961, **22**, 76.
[2] De Broglie (Louis), Théorie générale des particules à spin (Gauthier-Villars, Paris, 1re éd., 1942, 2e éd., 1954).
[3] Destouches (J. L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 2722 ; *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 145.
Destouches (J. L.) et Aeschlimann (F.), Les systèmes de corpuscules en théorie fonctionnelle (Hermann, Paris, 1959), p. 88-94.
[4] Aeschlimann (F.), *Thèse*, Paris, 1957 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 3034 ; *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 562, t. 20, 1959, p. 730, 927, t. 21, 1960, 115, 859. Recherches sur la notion de système physique (Gauthier Villars, Paris, 1961).
Destouches (J. L.) et Aeschlimann (F.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 632.
Destouches (J. L.), Corpuscules et champs en théorie fonctionnelle (Gauthier-Villars, Paris, 1958), p. 61-100.
[5] Destouches (J. L.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 642. Corpuscules et champs en théorie fonctionnelle (Gauthier-Villars, Paris, 1958), p. 101-145.
[6] De Broglie (Louis), Une nouvelle théorie de la lumière (2 vol., Hermann, Paris, 1940).

SPECTRE D'ÉMISSION DES RADICAUX OH ET OD

Par L. HERMAN, P. FELENBOK et Mme R. HERMAN (*),
Observatoire de Paris-Meudon.

Résumé. — La structure de rotation des bandes (0,6), (0,7), (0,8) et (0,9) de OH et (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) et (1,11) de OD appartenant au système $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ a été mesurée avec une dispersion plus grande que dans les travaux antérieurs. Les constantes de rotation des deux niveaux ont été redéterminées pour OH et OD. Les perturbations observées dans la structure de rotation sont attribuées à la prédissociation du niveau supérieur. Elle serait due à la dissociation par rotation.

Celle-ci produit des atomes $O(^1S)$ qui seraient à l'origine de l'émission d'un spectre continu de faible étendue (pour OH et OD) et de raies attribuées à une molécule instable (pour OH).

Des mesures complémentaires ont été faites également sur le système $C\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ de OH.

Abstract. — The rotational structure of the (0,6), (0,7), (0,8) and (0,9) OH bands and the (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) and (1,11) OD bands of the $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ system has been measured with a higher dispersion than previously. New values for the rotational constants of the two levels for OH and OD are found. The observed perturbations are attributed to a predissociation of the upper level. This predissociation would be due to dissociation by rotation. This dissociation produces $O(^1S)$ atoms which would be responsible for a short continuum in the OD spectrum and lines in the OH spectrum. Two new bands of the $C\ ^2\Sigma - X\ ^2\Sigma$s ystem of OH are given.

Introduction. — On connaît l'intérêt que présente la molécule OH pour l'émission du ciel nocturne. Les bandes de vibration-rotation y sont en effet extrêmement intenses. Dans le spectre des aurores, aucun système électronique de OH n'a été observé jusqu'ici avec certitude bien que l'énergie disponible soit plus que suffisante. Mais, le nombre de transitions moléculaires connues de OH est relativement petit : jusqu'à ces dernières années, on connaissait seulement deux systèmes de bandes, dont un seul comportait le niveau fondamental.

Comme pour d'autres molécules, le nombre de niveaux que l'on peut prévoir théoriquement est considérablement plus élevé que celui effectivement observé au laboratoire. La raison principale en est que, dans la décharge, sous l'influence de chocs électroniques ou sous l'effet de l'échauffement, les molécules excitées possédant une faible énergie de dissociation se décomposent.

Malgré cette difficulté, en utilisant un courant gazeux et une excitation à faible énergie, Schüler et ses collaborateurs ont réussi à exciter et à étudier de nouvelles transitions de OH et OD. Le premier système de bandes, dont il sera question dans ce travail, a été découvert par Schüler et Woeldike (1943) et étudié par Schüler et Reinebeck (1949), Schüler, Reinebeck et Michel (1954), Benoist (1955) et Michel (1957).

Barrow et Downie (1956) et Barrow (1957) ont montré que les bandes visibles appartenaient à la transition $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$; ce dernier niveau étant l'état supérieur du système ultraviolet bien connu $A\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$.

(*) Ce travail a été subventionné en partie par Air Force Cambridge Research Center, Office Européen de Air Research and Development Command.

Dispositif expérimental. — Comme source d'émission, nous avons utilisé une décharge entre une électrode de tungstène et une électrode cylindrique d'aluminium immergée dans de l'eau distillée. La tension était fournie par un générateur à courant continu de 1 500 volts. Le dispositif expérimental est illustré par la figure 1. La tension

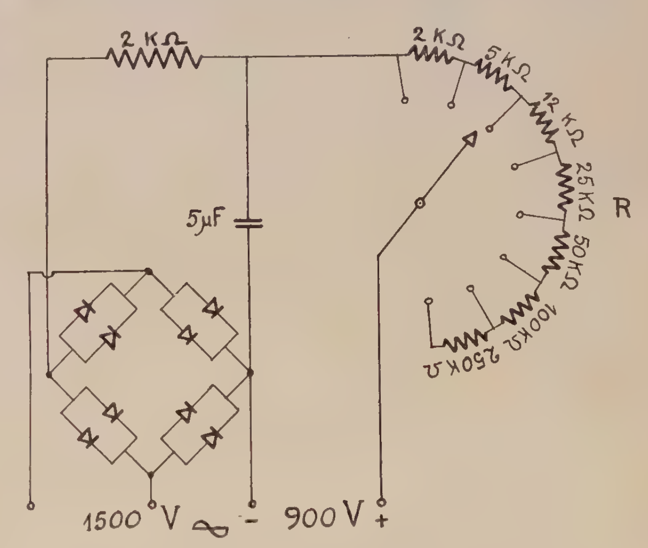


Fig. 1. — Schéma du générateur donnant une tension continue de 0 à 1 500 volts.

continue peut être ajustée à l'aide d'une résistance variable dans le circuit du transformateur. L'intensité du courant électrique peut également être modifiée à l'aide du rhéostat R. Le pôle négatif du générateur est relié au cylindre immergé dans l'eau.

Les expériences préliminaires avaient été faites

avec un récipient ouvert. Le spectre est alors fortement contaminé par les bandes de N_2 et N_2^+ (bandes positives et négatives de l'azote). Dans les expériences plus récentes, nous avons utilisé un récipient fermé muni d'une fenêtre en silice fondue. Cet appareil, refroidi à l'eau courante, est représenté sur la figure 2.

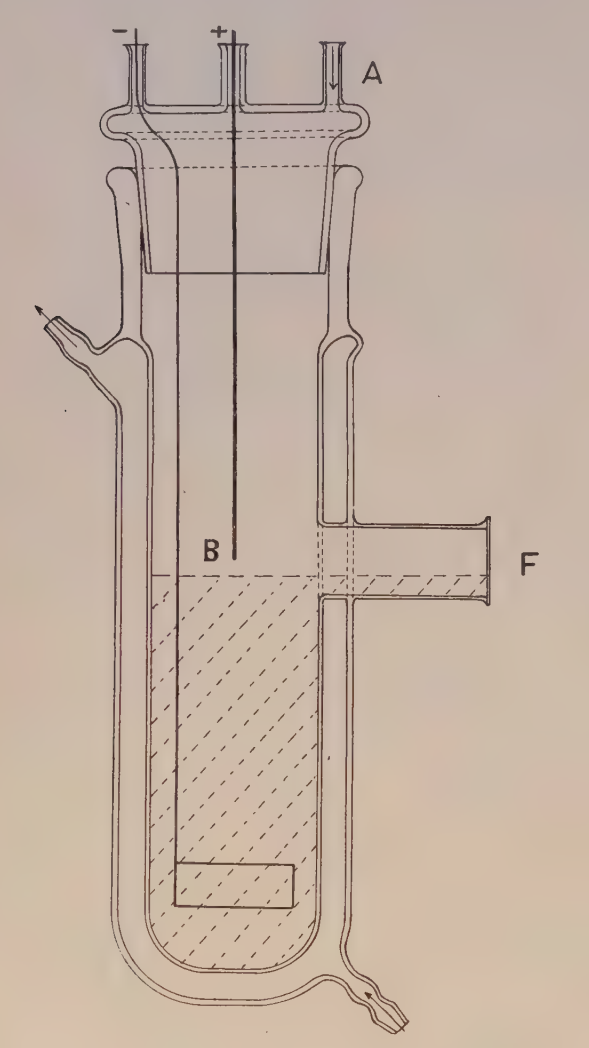


Fig. 2. — Schéma de l'appareil à décharge sans communication avec l'atmosphère et à refroidissement à eau F, fenêtre de silice fondue. B, niveau de l'eau.

La décharge a la forme d'un cône bleu. A sa partie inférieure, près de la surface de l'eau, se trouve un petit disque lumineux rouge. C'est dans cette région que sont émises les bandes à niveaux électroniques fortement excités de OH ou OD. Par contre, le système de bandes $A\ {}^2\Sigma — X\ {}^2\Pi$, correspondant à une faible excitation, est émis dans toute la hauteur de l'étincelle. Le disque rouge montre également la présence des raies de Balmer de l'hydrogène, élargies par le champ électrostatique intermoléculaire, comme on peut le voir sur la figure 3. On y voit également les raies de O*II*. C'est dans cette région également que se forment les bandes

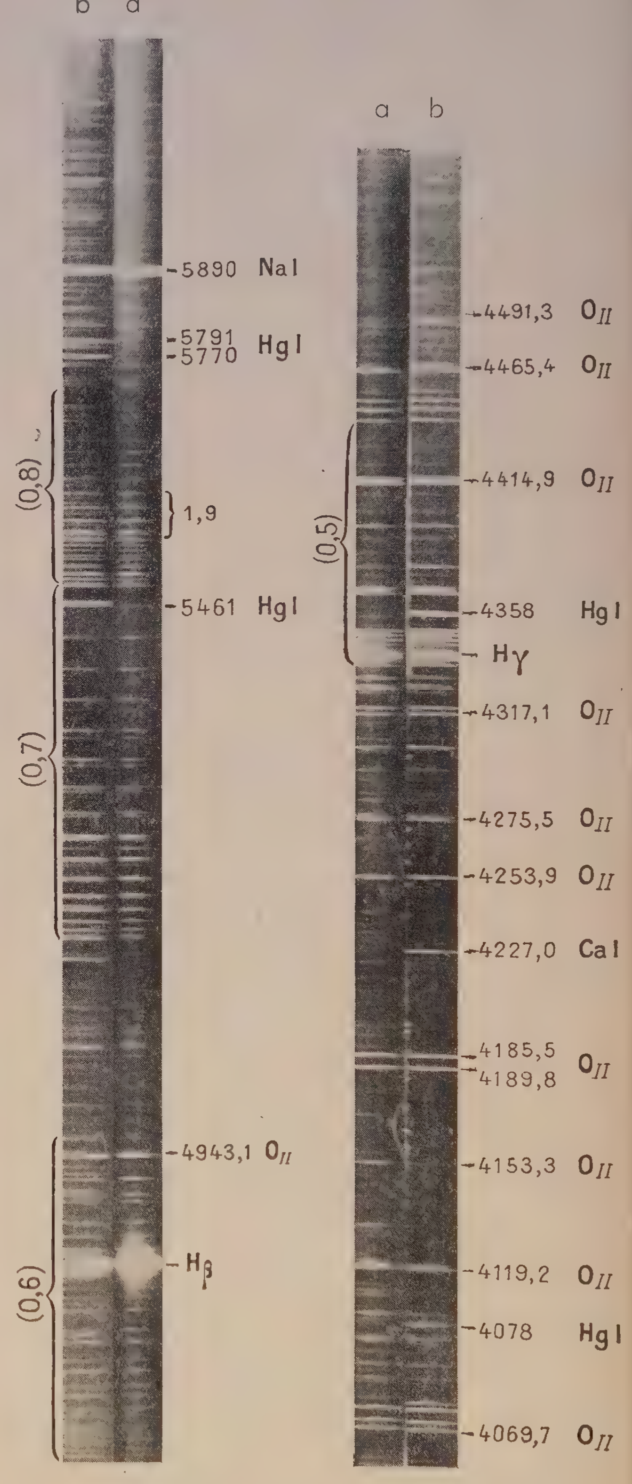


Fig. 3. — Spectres d'émission de OH. Système B-A.
a) Spectre d'une décharge en courant continu.
b) Spectre d'une décharge en haute fréquence. Les deux spectres sont assez semblables. Toutefois quelques raies d'impuretés supplémentaires apparaissent dans *b*.

de N_2^+ lorsqu'on utilise un récipient ouvert. On trouve également des raies faibles de OI, NaI et KI. L'intensité de ces dernières augmente au cours du fonctionnement de la décharge. Le spectre O*II* est fortement développé et plusieurs des raies observées correspondent aux niveaux situés près de la limite d'ionisation, comme la raie 4 254 Å ($3d'\ ^2G - 4f'\ ^2H^0$). Toutefois, le spectre O*III* n'a pu être décelé dans la région spectrale étudiée.

Nous avons cherché quelles étaient les conditions les plus favorables à l'émission des transitions à niveaux élevés de OH. Nous avons adopté finalement une étincelle de 4 à 5 mm de long. La tension appliquée était de 900 volts et le courant de 60 mA. Le diamètre du disque rouge étant de 4 à 5 mm, la densité de courant au niveau du disque était de 4 à 5 mA/mm². Dans ces conditions, l'eau était au voisinage de sa température d'ébullition pendant le passage de la décharge et la pression de la vapeur était au voisinage de la pression atmosphérique.

Nous avons utilisé également une décharge haute fréquence dans de la vapeur d'eau sous pression réduite. Le tube à décharge était constamment évacué pour enlever les produits de décomposition. On obtient, dans ces conditions, dans le domaine visible, des spectres semblables à ceux obtenus sous haute tension continue mais d'intensité plus faible.

On observe ici également des disques rougeâtres près des électrodes, où le spectre moléculaire présente un maximum d'intensité. Dans les deux types de décharge, on a un spectre continu plus intense près de l'électrode pointue.

Le spectre de OH. — 1) *Système* $A\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$. — La température du gaz étant élevée, on doit s'attendre à observer davantage de bandes. La bande 2 444 (3,0) signalée précédemment ne figure pas sur nos spectres. Dans la séquence $\Delta v = 0$, la dernière bande observée est (4,4). La structure de rotation de ces bandes est bien développée. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau I les longueurs d'onde des nouvelles raies de rotation des bandes 3 064 (0,0) et 3 122 (1,1) (voir Dieke et Crosswhite, 1948).

TABLEAU I

STRUCTURE DE ROTATION DES BANDES (0,0) ET (1,1) DU SYSTÈME $A\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$ DE OH

		BANDE (0,0)			
$P_1(32)$	3 359,90	29 734,34	$P_2(32)$	3 362,8	29 728,27 (²)
$P_1(33)$	76,05	611,9	$P_2(33)$	79,00	586,1
$P_1(34)$	92,90	464,9	$P_2(34)$	95,89	438,9
$P_1(35)$	3 410,73	310,9	$P_2(35)$	3 413,71	285,3
$P_1(36)$	(29,4)	(¹)	$P_2(36)$	(32,4)	(¹)
		BANDE (1,1)			
$P_1(28)$	3 375,23	29 618,8	$P_2(28)$	3 378,26	29 593,3 (²)
$P_1(29)$	90,7 (³)	484,0	$P_2(29)$	93,75	457,5

(¹) Blend avec 3 428 (1,0).
(²) Dernières raies de rotation observées par Dieke et Crosswhite.
(³) Blend avec la forte raie O*II* 3 390,3.

2) *Système* $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$. — Les nombres d'onde des origines des bandes de ce système figurent dans le tableau II. Les nouvelles bandes sont en italique. La plus grande dispersion utilisée nous permet de mesurer avec plus de précision le dédoublement γ. De plus, nous observons deux nouvelles bandes : (1,7) et (1,9). La bande (0,9), si elle existe, aurait une structure de rotation différente de celle des autres bandes.

TABLEAU II

NOMBRES D'ONDE DES ORIGINES DES BANDES DU SYSTÈME $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ DE OH

	$v' = 0$	1
$v'' =$ 4		25 863
5	23 044	23 701
6	21 126	21 787
7	19 502	*20 162*
8	18 228	(18 888)
9	17 390	*18 050*
10	(17 111)	(17 771)

Dans le tableau III, figurent les nombres d'onde des bandes (0,6), (0,7), (0,8) et (1,9) de ce système.

Constantes moléculaires. — Les constantes moléculaires déduites de nos mesures figurent dans le tableau IV où elles sont comparées aux valeurs données par d'autres auteurs. On voit que l'accord est plutôt médiocre, surtout pour la constante H_v.

Le dédoublement de spin γ est positif pour les deux niveaux alors que Michel trouve des valeurs négatives. Notre résultat est en bon accord avec les données de Dieke et Crosswhite (1948).

3) *Système* $C\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$. — Ce système a été découvert par Schüler, Reinebeck et Michel (1954). Benoist (1955) a observé deux de ces bandes. Michel (1957) a fait une analyse de rotation de 4 bandes. Nous les observons également dans l'ultraviolet proche mais certaines sont en partie mas-

TABLEAU III

NOMBRES D'ONDE DE RAIES DE ROTATION DES BANDES (0,6), (0,7), (0,8) ET (1,9) DU SYSTÈME $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ DE OH

	BANDE (0,6)				BANDE (0,7)			
K	R_1	R_2	P_1	P_2	R_1	R_2	P_1	P_2
0								
1								
2		21 119,30				19 502,87		19 452,22
3		090,81		21 020,19		483,94		411,89
4		050,75		20 960,24		453,63		362,75
5		20 997,88		887,52		414,53		304,04
6		933,45		803,11		366,08		237,70
7		856,25		706,37	308,65	309,55		159,65
8		768,85		599,64	242,71	243,71		074,94
9		667,34	480,28	481,64	168,76	169,93	18 982,66	18 983,82
10		—	351,68	353,30	087,77	089,03	883,33	884,75
11	20 434,79	436,57	211,97	213,65	18 999,74	19 001,18	777,96	779,55
12		300,86	061,82	064,66	905,58	18 907,02	667,35	669,17
13	159,02	160,96	19 904,40	19 006,20	806,65	808,33	552,68	554,72
14	002,26	004,46	—	—	703,09	705,31	434,82	437,04
15			560,75	563,11			316,10	318,47
16			385,1	387,5			198,62	201,08

TABLEAU III (*suite*)

	BANDE (0,8)				BANDE (1,9)			
K	R_1	R_2	P_1	P_2	R_1	R_2	P_1	P_2
0		18 238,75				18 059,4		
1		241,98		18 212,03		063,8		
2		239,44		188,06		064,9		18 029,3
3	18 230,22	230,62	159,20	159,74		062,8		005,5
4	215,10	215,62	124,13	124,77		057,5	17 984,8	17 985,6
5	194,17	194,91	083,83	084,58		050,1	962,2	963,0
6	168,12	169,04	038,03	038,91	18 040,1	041,4	938,7	940,0
7	137,56	138,64	17 988,30	17 989,38	027,1	028,6	916,77	918,5
8	103,52	104,66	934,90	936,22			897,7	899,2
9	066,3	067,8	879,30	880,70				
10	027,1	028,6	822,42	824,02				
11			767,20	769,00				
12			707,26	709,14				
13			669,58	671,50				

TABLEAU IV

Constantes moléculaires de rotation des niveaux $A\,^2\Sigma$ et $B\,^2\Sigma$ de OH

	B_v			$D_v.10^3$			$H_v.10^6$	
v	Barrow	Michel	Aut.	Barrow	Michel	Aut.	Michel	Aut.
			État $A\,^2\Sigma$					
6	11,54	11,444$_8$	11,44$_3$	3,$_1$	3,19	2,80	2,5	— 1,6
7	10,20	10,095$_2$	10,13$_5$	4,$_1$	4,0$_0$	3,72	4,3	— 1,8
8	8,46	8,341$_7$	8,35$_2$	5	5,1$_5$	5,3$_5$		— 7
9	—	—	5,96$_5$	—	—	9,60		— 12
			État $B\,^2\Sigma$					
0	5,19$_5$	5,122$_5$	5,09	1,5	1,6$_9$	2,0$_2$	4,$_0$	— 3
1	4,20	—	4,16	2	—	3,3$_5$	—	—

Valeurs de γ (cm^{-1})

État $A\,^2\Sigma$			État $B\,^2\Sigma$		
v	Michel	Aut.	v	Michel	Aut.
6	— 0,0$_2$	+ 0,189	0	— 0,07$_4$	+ 0,04
7	— 0,15$_4$	+ 0,180			
8	— 0,19$_3$	+ 0,185			

TABLEAU V

Nombres d'onde des origines des bandes du système $C\,^2\Sigma — A\,^2\Sigma$ calculées d'après les données de Michel (1957). Les bandes indiquées par Schüler et Michel sont en italique

	$v' = 0$	$v' = 1$
$v'' = 4$	46 257	
5	44 095	46 370
6	42 177	*44 452*
7	*40 551*	*42 826*
8	*39 278*	41 553
9	38 434	40 709

quées par un autre système pouvant être $B\,^2\Sigma — X\,^2\Pi$, lequel n'a pas été encore signalé.

Les nombres d'onde des origines de ces bandes sont donnés dans le tableau V. En dehors des bandes mesurées par Michel, nous observons deux bandes vers 2 600 et 2 455 Å qui ne présentent pas les têtes habituelles. Nous suggérons qu'il s'agit des bandes (0,9) et (1,9) de ce système. Notre dispersion dans cette région n'est pas suffisante pour faire l'analyse de rotation précise de ces bandes. Dans le tableau VI, nous donnons, pour ces deux bandes, une comparaison entre les longueurs d'onde calculées et celles des radiations observées.

TABLEAU VI

Comparaison des longueurs d'onde observées et calculées relatives aux bandes (0,9) et (1,9) de la transition $C\,^2\Sigma — A\,^2\Sigma$ de OH

	Bande (0,9)				Bande (1,9)			
K	R calc.	R obs.	P calc.	P obs.	R calc.	R obs.	P calc.	P obs.
0	2 600,5	2 600,5			2 455,2			
1	2 600,2		2 601,9	2 601,5	2 454,6		2 456,4	2 456,3
2	2 600,2	2 599,9	2 603,0	2 603,1	2 455,0	2 454,9	2 457,4	2 457,4
3	2 600,3		2 604,3		2 455,2		2 458,6	2 458,3
4	2 600,8	2 600,9	2 605,8		2 455,7	2 455,6	2 460,0	2 459,8
5	2 601,5	2 601,5	2 607,6		2 456,5	2 456,3	2 461,1	2 460,9
6	2 602,4	2 602,3			2 457,4	2 457,3	2 463,1	
7	2 603,6	2 603,6			2 458,6	2 458,3		
8	2 605,0	2 605,0						

Le spectre de OD. — *Système* $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$. — Nous avons analysé la structure de rotation des bandes (0,8), (0,9), (0,10), (0,11), (1,11). L'analyse de la bande (1,12) n'est pas complète. Nous observons également la bande (2,13) qui est près de la limite de dissociation.

Nous avons utilisé tout d'abord le même dispositif que pour OH puis, une décharge sous faible pression dans D_2O gazeux passant à travers une cathode creuse. Celle-ci est constituée par un cylindre fendu et l'anode par un fil fin parallèle au cylindre. On a alors une émission brillante au centre de la cathode.

Si la vapeur de D_2O ne s'écoule pas rapidement, la concentration en D_2 augmente et donne un spectre moléculaire masquant l'émission de OD. Par contre, lorsque le gaz s'écoule rapidement, le système $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ est très intense.

La concentration électronique et le courant de décharge sont bien plus petits que dans le dispositif de la figure 2. La température apparente de vibration est également plus basse et l'émission continue près de la limite de dissociation est absente.

TABLEAU VII

Nombres d'ondes des têtes de bandes du système $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ de OD, d'après les données de Schüler, Reinebeck et Michel (1954)
(Nos mesures des bandes (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) et (1,11) sont portées dans la deuxième ligne)

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
$v'' =$ 7	23 014	23 562	23 917
8	21 588	22 132	22 496
	21 585		
9	20 307	20 854	
	20 302		
10	19 192		
	19 185		
11	18 260	—	
	18 260	18 807	

Le tableau VII donne la classification de vibration de ce système. Le tableau VIII donne une analyse provisoire des bandes (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) et (1,11). Le tableau IX donne les constantes moléculaires estimées à partir de l'analyse de rotation. Les constantes γ' et γ'' sont très petites. La différence $\gamma'' - \gamma'$ est environ 0,08 cm^{-1}, en accord avec les relations isotopiques.

TABLEAU VIII

Analyse de rotation des bandes (0,8), (0,9) (0,10), (0,11) et (1,11) du système $B\ ^2\Sigma - A\ ^2\Sigma$ de OD

	Bande (0,8)		Bande (0,9)		Bande (0,10)	
K	R	P	R	P	R	P
			20 307,6		19 190,8	
			20 307,6	20 288,6	19 190,8	19 174,1
			300,4	272,8	186,4	159,0
3	21 563,8	21 526,3	288,5	249,8	177,1	138,7
4	542,5	490,2	269,9	220,2	162,7	113,6
5	509,9	450,2	245,0	184,4	143,7	083,5
6	476,1	405,7	214,7	143,1	120,0	049,4
7	434,0	351,7	177,6	096,3	091,3	010,2
8	382,4	287,1	136,6	043,8	059,0	18 966,5
9	327,0	223,0	088,2	19 985,6	021,6	918,8
10	263,1	150,0	035,0	922,1	18 980,0	866,6
11	194,7	070,9	19 976,4	854,2	934,7	811,1
12	118,3	20 983,4	912,6	779,8	885,2	751,5
13	036,3	893,6	844,1	700,6	832,3	688,8
14	20 947,6	795,3	768,8	616,0	775,9	622,9
15	854,7	691,5	691,9	528,4	717,1	554,2
16	650,2		608,4	435,9	655,4	483,2
17			521,4	341,2	591,1	410,2
18			429,7	240,8	525,7	332,4
19					458,3	265,3

TABLEAU VIII (*suite*)

	Bande (0,11)		Bande (1,11)	
K	R	P	R	P
0	18 267,5		18 814,4	
1	266,6	18 251,2	812,5	18 784,4
2	265,3	238,7	808,7	18 784,4
3	259,7	221,4	800,5	767,1
4	251,2	201,7	788,9	745,3
5	238,7	178,8	772,7	719,3
6	223,2	152,6	754,5	690,9
7	204,5	123,2	728,9	656,8
8	183,1	089,8	701,2	620,0
9	159,0	056,7	670,1	580,3
10	131,7	019,4	635,3	537,2
11	102,3	17 980,1	597,8	491,1
12	072,0	937,8	557,1	441,8
13	040,4	896,0	515,1	391,5
14	006,7	852,8	466,8	335,5
15	17 972,5	809,5	418,9	283,0
16	938,0	766,9		227,7
17	906,6	724,8		172,2
18	876,5			
19	832,9			
o1				

TABLEAU IX

CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE ROTATION B ET D POUR LES NIVEAUX $A\ ^2\Sigma$ ($v = 8, 9, 10, 11$) ET $B\ ^2\Sigma$ ($v = 0, 1$) DE OD

ÉTAT $A\ ^2\Sigma$

v	B Barrow	B Auteurs	$D.10^4$ Barrow	$D.10^4$ Auteurs
8	6,26 cm^{-1}	6,30 cm^{-1}	—	8,8 cm^{-1}
9	5,79	5,78	8,5 cm^{-1}	8,2
10	5,23	5,24	10,00	10,0
11	—	4,56	—	13,8

ÉTAT $B\ ^2\Sigma$

v	B		$D.10^4$	
0	2,74 cm^{-1}	2,75 cm^{-1}	—	2,6 cm^{-1}
1	—	2,48	—	6,3

Prédissociation par rotation du niveau supérieur $B\ ^2\Sigma$ de la molécule OH.

Les énergies de vibration observées de cet état électronique sont

$$G(0) = 441{,}0 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad G(1) = 1\,101{,}0 \text{ cm}^{-1}.$$

Suivant la formule empirique de Barrow (1957) pour l'énergie de vibration,

$$G(2) = G_{\max} = 1\,358 \text{ cm}^{-1},$$

qui est près du point d'inversion.

L'énergie de dissociation D_e du niveau $B\ ^2\Sigma$ est de 1 315 cm^{-1} seulement. On obtient cette valeur en supposant $D_e(X\ ^2\Pi) = 37\,297$ cm^{-1}. Si cette valeur est correcte, le niveau $v' = 2$ de $B\ ^2\Sigma$ est situé au-dessus de la limite de dissociation. De toute façon, on n'observe pas de bandes à $v' = 2$, très probablement en raison de la dissociation thermique.

L'arrêt des branches P et R dans le système $B\ ^2\Sigma$ — $A\ ^2\Sigma$ peut être dû soit à la prédissociation du niveau inférieur (Michel, 1957) soit à celle du niveau supérieur. L'arrêt des branches dans la bande (0,8), trouvé par Michel, n'apparaît pas sur nos clichés. Toutefois, il semble y avoir, pour cette bande, une perturbation à $R(12)$ et $P(14)$.

On trouve un arrêt bien mieux marqué dans les bandes (0,7) et (1,9) que l'on doit attribuer à la prédissociation au niveau supérieur. Dans nos spectres, pour la bande (1,9), les dernières raies visibles sont $R(6)$ et $P(8)$, et pour la bande (0,7), les dernières raies visibles sont $R(14)$ et $P(16)$ (*fig.* 4). Ces données montrent que les branches R et P s'arrêtent pour des valeurs différentes des nombres quantiques de rotation. Par conséquent,

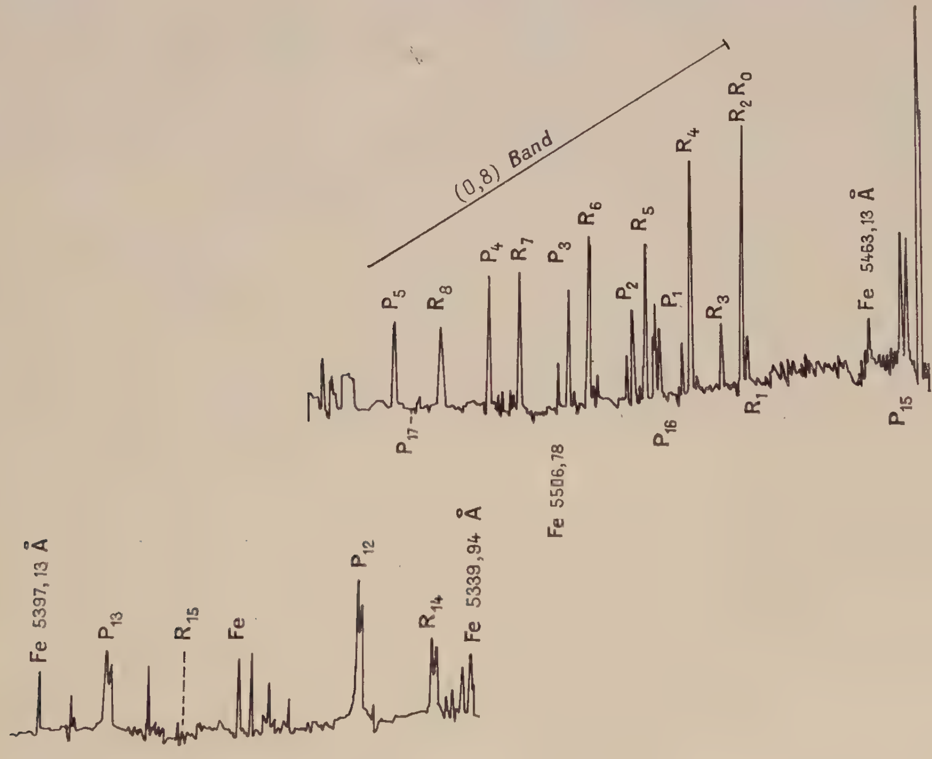


FIG. 4. — Enregistrement microphotométrique de la bande (0,7) du système $B\ ^2\Sigma$ — $A\ ^2\Sigma$ de OH dans les intervalles 5 340-5 400 Å et 5 460-5 540 Å montrant l'arrêt des branches à $R(14)$ et $P(16)$.

les perturbations observées doivent être attribuées au niveau supérieur.

En effet, pour une transition $^2\Sigma — {}^2\Sigma$, les raies de rotation sont données par les relations suivantes :
pour la branche R :

$$R(K) = \nu_0 + F'_{v'}(K+1) - F''_{v''}(K),$$

et pour la branche P :

$$P(K) = \nu_0 + F'_{v'}(K-1) - F''_{v''}(K).$$

Pour une branche donnée d'une bande (v', v''), les raies de rotation sont émises aussi longtemps que les deux termes $F'_{v'}(K+1)$ et $F''_{v''}(K)$ ou $F'_{v'}(K-1)$ et $F''_{v''}(K)$ ne sont pas perturbés par la prédissociation. Si le niveau supérieur V' est perturbé pour des nombres quantiques K plus grands que K_1, ce sont seulement les raies ayant les termes $F'(K_1+1)$, $F'(K_1+2)$, ... qui seront absentes. Dans le spectre d'émission, ce sont seulement les termes à $F'(K_1)$, $F'(K_1-1)$ $F'(K_1-2)$, ... qui devront être considérés. La branche R se terminerait alors à $R(K)$, pour $K = K_1 - 1$ et la branche P à $P(K)$, pour $K = K_1 + 1$. Ainsi, lorsque le niveau supérieur est perturbé, les raies $P(K)$ et $R(K)$ disparaissent pour des valeurs différentes de K.

De même, lorsque le niveau inférieur v'' est perturbé pour les nombres quantiques de rotation K plus grands que K_1, les termes $F''(K_1+1)$, $F''(K_1+2)$, ... sont absents. On voit que si le niveau inférieur est perturbé, les branches R et P disparaissent pour la même valeur de $K = K_1$.

La prédissociation de ces deux bandes semble être due à la rotation moléculaire (Oldenberg, 1929). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la courbe de potentiel effectif pour l'état $B\ {}^2\Sigma$,

$$U_J(r) = U_0(r) + \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2 c \mu r^2},$$

où r est la distance internucléaire, $U_0(r)$, la fonction potentielle pour la molécule dépourvue de rotation et $U_J(r)$, la fonction potentielle effective. La figure 5 montre les résultats obtenus pour $K = 7, 8, 16$ et 17 en supposant $D_e = 1\ 315\ \text{cm}^{-1}$. Les droites B et D sont situées près du maximum de potentiel, pour $K = 8$ et $K = 16$, indiquant une très probable dissociation par rotation.

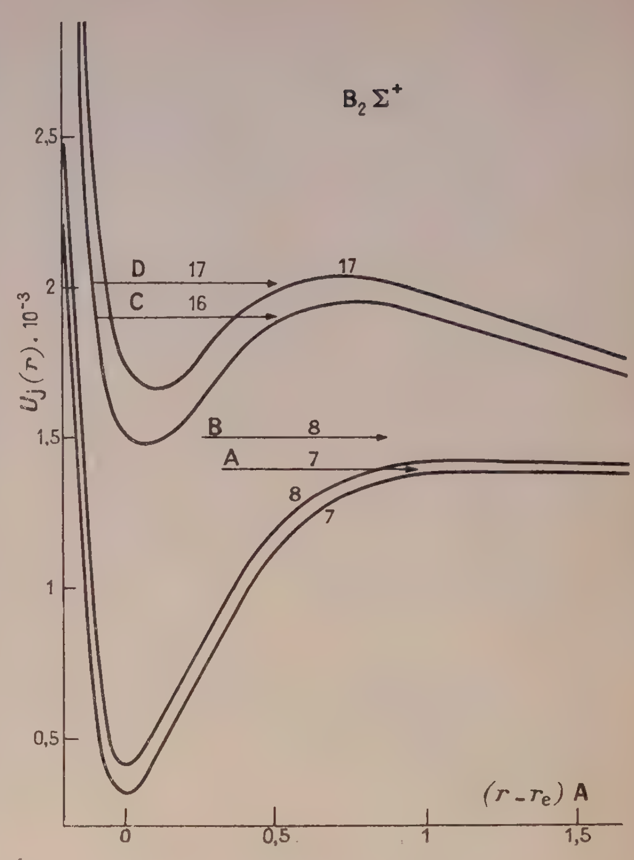


Fig. 5. — Courbes de potentiel effectif pour $K = 7, 8, 16$ et 17. Les droites A et B correspondent à $v = 1$ et les droites C et D à $v = 0$.

Excitation de la raie aurorale (OI) 5 577 Å (^{1}D — ^{1}S). — L'état excité $B\ {}^2\Sigma$ possède une très faible énergie de liaison (0,16 eV) et on peut s'attendre à ce qu'il soit finalement dissocié en un atome H et un atome $O(^1S)$. Le dernier peut alors émettre la raie aurorale interdite. Dans nos conditions expérimentales (dans lesquelles le gaz est à la pression atmosphérique), la désactivation par collision est très importante ; par conséquent, il est probable que que la concentration en atomes « *libres* » $O(^1S)$ est très faible ainsi que l'intensité de la raie 5 577 Å.

Dans le spectre de OD on observe un spectre continu de faible étendue au voisinage de la raie 5 577 Å. Ceci est illustré sur la figure 6 : le spectre a été obtenu avec une dispersion de 2,5 A par mm. On voit que, dans la région de la bande (1,12) de la transition $B\ {}^2\Sigma — A\ {}^2\Sigma$, une bande continue est émise. Sa largeur est d'environ 30 Å (*). Elle ressemble aux raies élargies observées près des raies interdites lorsque l'oxygène est mélangé à l'azote (Kash et Kaplan, 1949) ou aux gaz rares (Herman, 1944, 1950). Elle peut être interprétée comme étant due à des molécules instables (quasi-molécules).

Dans le spectre de OH on observe également une bande continue du côté des grandes longueurs d'onde de 5 577 Å. Son centre se trouve vers 5 595 Å et sa largeur est d'environ 10 Å. En dehors de cette faible émission continue, on trouve

(*) Les spectres obtenus avec une faible dispersion montrent également une intense émission continue. Mais, une partie de cette émission est due à la superposition des bandes de queue de la séquence $v' - v'' = -12$.

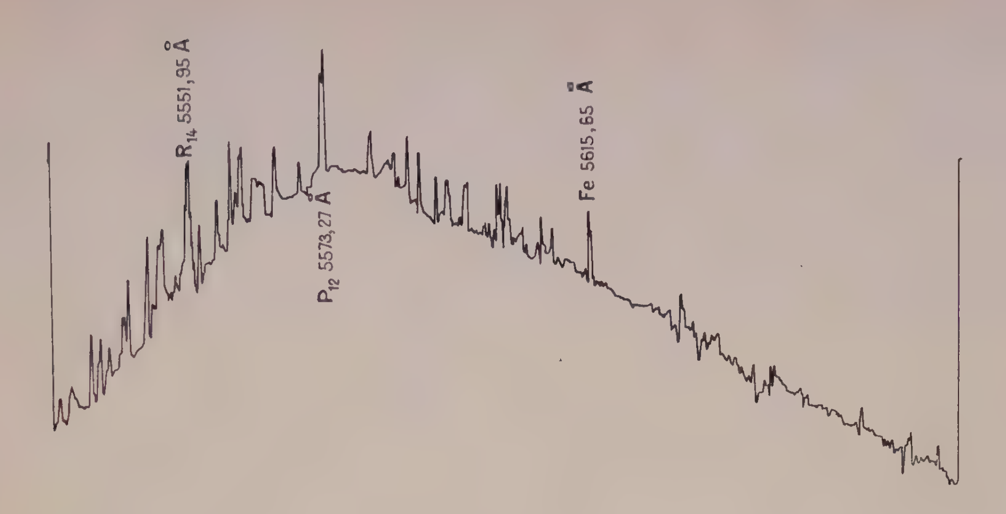


Fig. 6. — Enregistrement microphotométrique du spectre d'émission de OD entre 5 520 et 5 660 Å, montrant un spectre continu associé à la raie interdite [O*I*] 5 577 Å (^1D — ^1S).

quelques raies fines qui semblent également associées à la raie interdite de l'oxygène. Ce sont :

5 588.7	5 577,4	5 568,3
5 589,2	5 578,1	5 568,8.

Ces doublets sont semblables à ceux présents dans la structure de rotation du système $B\ ^2\Sigma$ — $A\ ^2\Sigma$. Nous avons calculé la structure de rotation de la bande (1,10) (qui est une bande de queue, dégradée vers le violet), en vue de vérifier si les raies précédentes appartiennent à ce système. Il semble que ces raies sont d'origine différente et probablement associées à l'émission d'une quasi-molécule.

Processus d'excitation. — L'état $B\ ^2\Sigma$ peut être excité par collision avec les électrons, par absorption d'un rayonnement ou par recombinaison atomique.

Dans nos expériences, l'intensité de la transition $B\ ^2\Sigma$ — $A\ ^2\Sigma$ semble étroitement associée à celle des raies de O*I* et O*II*. Ceci suggère que l'état $B\ ^2\Sigma$ peut être formé par recombinaison d'un atome d'hydrogène et d'un atome excité d'oxygène.

L'excitation de OH par collision ou absorption de rayonnement est probablement moins importante. Ceci tient à la position relative des courbes de potentiel qui est analogue à celle observée pour les bandes de Schumann-Runge de O_2. Toutefois, OH est une molécule hétéronucléaire et la variation de la distance internucléaire est de 0,83 Å pour OH, beaucoup plus grande que pour les bandes de Schumann-Runge (0,40 Å). Par conséquent, l'énergie d'excitation verticale est bien plus grande. Le rayonnement qui produirait la photoionisation serait situé dans la région des rayons X ($\lambda \leqslant 133$ Å). Mais, le mécanisme de formation de l'atome O(^{1}S) serait semblable à celui de l'atome O(^{1}D) dans la photoionisation de O_2 ; dans les deux cas, le niveau inférieur est stable cependant que le niveau supérieur possède une faible énergie de dissociation.

La photoionisation par le rayonnement solaire suivant la réaction,

$$\mathrm{OH}(X^2\Pi) + h\nu(\lambda \leqslant 133\ \text{Å}) \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{O}(^1S),$$

n'a pas été étudiée quantitativement, à notre connaissance. Le taux de cette dissociation est évidemment beaucoup plus petit que celui de O_2. De plus, le processus ci-dessus est probablement moins important que celui de la photoionisation de OH.

La dissociation par collision avec des électrons rapides ou par des protons pénétrant dans l'atmosphère terrestre à une altitude inférieure à 100 km pourrait jouer un certain rôle pendant des aurores intenses. Toutefois, l'énergie de l'excitation verticale ($\simeq$ 93 eV) est plus grande que celle des autres atomes et molécules contribuant à l'émission aurorale observée jusqu'ici.

L'absence de bandes électroniques de OH dans le spectre des aurores est aussi surprenante que celle de NO. La grande abondance d'atomes O(^1S) dans la haute atmosphère devrait fournir quelque émission du spectre électronique de OH par recombinaison atomique. Il reste à estimer quantitativement le taux d'une telle production.

Manuscrit reçu le 13 août 1960.

RÉFÉRENCES

Barrow (R. F.), *Ark. Fysik*, 1957, **11**, 281.
Barrow (R. F.) et Downie (A.), *Proc. Phys. Soc.* A, 1956, **69**, 178.
Benoist (S.), *Ann. Physique*, 1955, **10**, 363.
Dieke (G. H.) et Crosswhite (H. W.), Bumblebee Rep. n° 87, 1948, Johns Hopkins University.
Herman (L. et R.), *Ann. Géophys.*, 1944, **1**, 165.
Herman (L. et R.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 69.
Kash (S.) et Kaplan (J.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 584.
Leach (S.), *J. Chim. Phys.*, 1957, **52**, 492.
Michel (A.), *Z. Naturforsch.*, 1957, **12**a, 887.
Oldenberg (O.), *Z. Physik*, 1929, **56**, 563.
Schüler (H.) et Woeldike (A.), *Physikalisch. Z.*, 1943, **44**, 335.
Schüler (H.) et Reinebeck (L.), *Z. Naturforsch.*, 1949, **4**a, 560.
Schüler (H.), Reinebeck (L.) et Michel (A.), *Z. Naturforsch.*, 1954, **9**a, 279.

REVUE DES LIVRES

Jones (H.), **La théorie des zônes de Brillouin et des états électroniques dans les cristaux.** (1 vol. relié de 268 p., 16 × 23 cm, North Holland publishing Co., Amsterdam 1960, prix : 30 Fl. En Langue anglaise).

Étude extrêmement complète, faite du point de vue de la théorie des groupes, des fonctions d'ondes, solutions de l'équation de Schrödinger à un électron, avec potentiel ayant les propriétés de symétrie des divers groupes cristallins.

J. Winter.

Bogoliubov (N. N.) et Chirkov (D. V.), **Introduction à la théorie quantique des champs** (1 vol. relié de 616 p., 16 × 25 cm, 92 figures, Dunod, Paris, 1960, prix : 69 N. F. Traduit du russe par Bloch A.)

Ouvrage d'une haute tenue, qui contient un exposé complet de cette branche qui est sans doute le plus difficile de la physique théorique moderne. Les deux premiers chapitres sont consacrés à la théorie classique et quantique des champs libres. (ch. I et II). Puis en suivant les idées de Heisenberg, Feynman et Stückelberg, on fait un exposé systématique de la théorie des perturbations : on détermine la matrice de collision en partant des conditions physiques de covariance, unitarité et causalité, sans faire intervenir le formalisme hamiltonien. On obtient ainsi des expressions convergentes pour les coefficients du développement en série de puissances de la matrice S, en évitant les expressions divergentes et les raisonnements formels. (Chap. III et IV). Au chapitre V on applique la théorie des perturbations régularisées, à l'électrodynamique spinorielle, à la théorie mésonique pseudoscalaire, à l'équation de Schwinger. Au chapitre VI, on traite de l'application de la théorie à l'équation de Schrödinger. On traite également de la polarisation du vide, du moment magnétique anormal de l'électron, et de l'effet Lamb-Retherford. Le chapitre VII est consacré à la méthode d'intégration fonctionnelle de Feynman, le chapitre VIII au groupe de renormalisation et le chapitre IX aux relations de dispersion. Les auteurs se sont surtout attachés à discuter des méthodes, les problèmes concrets ne jouent qu'un rôle d'illustration.

J. Winter.

Jacob (C.), **Introduction mathématique à la mécanique des fluides.** (1 vol. relié de 1.286 p., 258 fig., 1,65 × 23 cm, Gauthier-Villars, Paris 1960 et éditions de l'Académie Roumaine, Bucarest, prix : 45 N. F., port 2,70 N. F.).

Il s'agit d'une véritable somme de connaissances mathématiques requises pour la mécanique des fluides. L'ouvrage est de haute qualité et d'une grande clarté ; il s'agit d'un ouvrage d'analyse, et il n'est pas alourdi par des considérations d'axiomatique ou de théorie des ensembles. C'est donc un livre très différent de ceux de Prandtl, qui sont des ouvrages de physicien. Son étendue provient du fait qu'il englobe un cours de licence d'analyse, l'hydrodynamique et l'aérodynamique moderne.

I. Sur quelques problèmes aux limites (problèmes de Dirichlet et Neumann.). — II. Équations du mouvement, sans et avec viscosité. Tourbillons. Formules de Blasius. — III. Résistance hydrodynamique pour les fluides incompressibles. Théories de l'aile (Youkowsky et Prandtl). — IV. Fluides compressibles. (hodographes, équations de Hugoniot, écoulements supersoniques). — V. Méthodes d'approximation en dynamique des fluides compressibles.

J. Winter.

Halbwachs (F.), **Théorie relativiste des fluides à spin** (1 vol. broché, 16 × 25 cm, de 294 p., Gauthier-Villars, Paris 1960, prix : N. F. : 60.)

Cet ouvrage, qui constitue la thèse de M. Halbwachs, se rattache aux travaux de MM. Bohm et Vigier ; l'on cherche à interpréter le corpuscule élémentaire comme une gouttelette d'un fluide, soumis aux lois de l'hydrodynamique relativiste. Dans ce fluide est distribué un moment cinétique propre, qui permettra de retrouver le spin. A toute gouttelette fluide, on peut associer trois points particuliers : Le centre de gravité, le centre de matière et le centre de masse, ainsi qu'un système référentiel fondamental. On expose les théories de Frenkel, Matthisson, Takabayasi, Weyssenhoff, Möller, Bohm et Vigier, la théorie générale des modèles hydrodynamiques, la théorie des fluides à spin à structure moléculaire.

« Nous conclurons en disant, dit M. L. de Broglie dans sa préface, que le travail de M. Halbwachs constitue un document extrêmement important pour l'étude de problèmes qui sont sans doute appelés à jouer un grand rôle dans les prochains développements de la microphysique quantique... M. Halbwachs a accompli une œuvre très importante et qui peut aussi contribuer à consolider les bases d'une réinterprétation de la mécanique ondulatoire et celles des tentatives qui tendent à obtenir un modèle concret des particules dont les différents types correspondraient à des états quantifiés de gouttelettes liquides (...) en rotation relativiste. A ce point de vue la thèse de M. Halbwachs vient à son heure et présente un grand intérêt. »

J. Winter.

MISE EN ÉVIDENCE DE PERTES DE PARTICULES PAR CHARGE D'ESPACE ET D'UNE ANOMALIE DE PLAN MÉDIAN DANS LE SYNCHROTRON SATURNE

par MM. G. GENDREAU (*) et H. BRUCK (*), A. GABET (**), M. GOUTTEFANGEAS (**), J. HAMELIN (*), R. LEVY-MANDEL (**), A. NAKACH (*), G. RASTOIX (**), G. ROMMEL (**), R. SCHOEN (**), R. VIENET (**).

Commissariat à l'Énergie Atomique.

Résumé. — La mesure du nombre de particules effectivement présentes dans la chambre à l'instant τ_{HF} où débute l'accélération a permis de constater que la moitié environ des particules injectées sont perdues sur le dos de l'inflecteur du fait de leur interaction. Le phénomène élémentaire (répulsion de 2 tours circulant ensemble) est étudié expérimentalement et théoriquement ; l'effet important qui en résulte est visualisé par la figure 8.

Le plan médian magnétique, trop haut initialement de 0,5 cm, a été abaissé du fait de la présence, au-dessus de l'aimant, d'un plafond ferromagnétique (protection contre le rayonnement).

Abstract. — Measurements of the number of particles effectively présent in the vacuum chamber before turning RF on (τ_{HF}) prove that half on the injected beam is lost on the back of the inflector due to interaction. The causal effect (repulsion of two bunches circulating together) is made evident from the experimental and theoretical point of view ; figure 8 show the important perturbation on the trajectories.

The magnetic median plane was at first 0,5 cm too high but it is lower now that a ferromagnetic radiation shielding has been put on the top of the magnet.

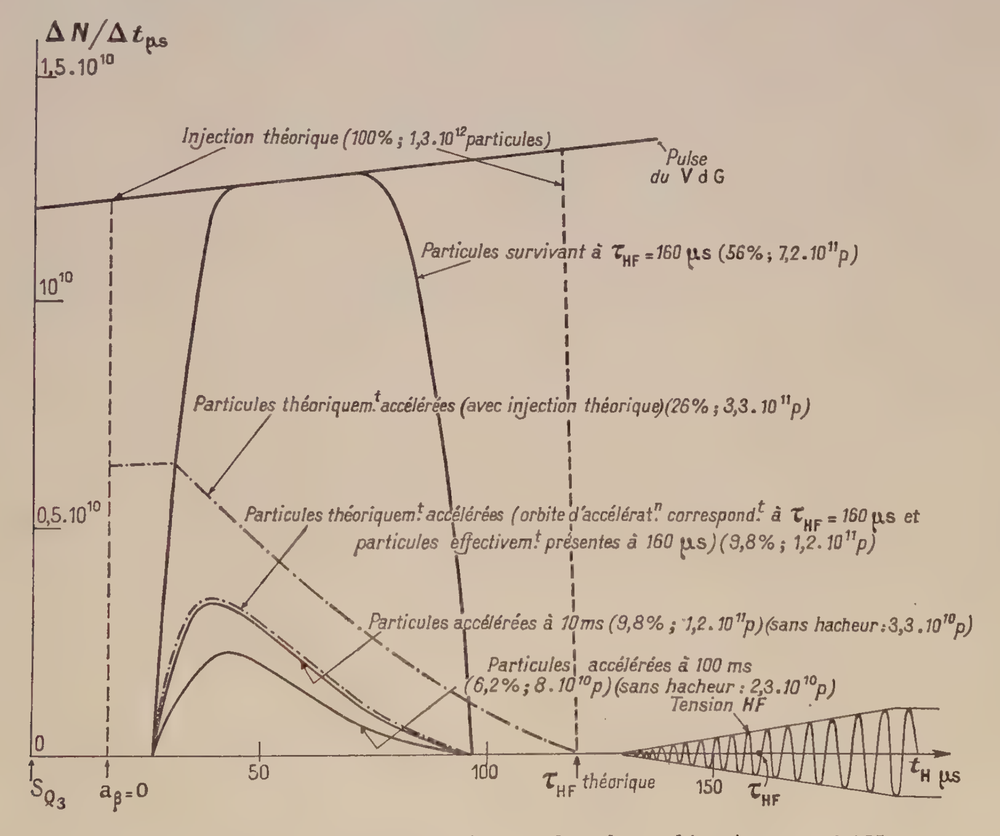


FIG. 1. — Bilan des particules injectées dans la machine $\Delta n = -0{,}175$.

(*) Service de Physique Appliquée, Section d'Optique Corpusculaire.

(**) Département du Synchrotron Saturne. Service d'Entretien et de Fonctionnement de Saturne.

I. **Bilan des particules injectées.** [1], [2], [3]. — Rappelons brièvement la technique utilisée. On repère la position de l'orbite fermée qui spirale vers le milieu de la zone utile, ou, ce qui revient au même l'instant d'injection par la variable t_H. On injecte une fraction de tour, pendant une durée Δt_H (~ 1 µs) à l'aide d'un hacheur H_0 (situé dans « l'optique d'injection »), à des instants t_H variables, et on mesure le nombre de particules qui circulent à l'instant τ_{HF} d'enclenchement de la HF où l'orbite fermée est au centre de la zone utile, soit ΔN_i et en fin d'accélération (après quelques centaines de ms) soit ΔN_{acc}.

On trace ensuite les courbes $\frac{\Delta N_i}{\Delta t_H}(t_H)$ et $\frac{\Delta N_{acc}}{\Delta t_H}(t_H)$ dites courbes d'acceptance (*fig.* 1).

Leur intégrale donne respectivement le nombre total de particules qui devraient être présentes à τ_{HF} et en fin de cycle. Malheureusement, le nombre total de particules effectivement accélérées est de $3{,}3.10^{10}$ au lieu de $1{,}2.10^{11}$ données par l'intégrale ; ce résultat peut s'expliquer à l'aide de la charge d'espace. Mais alors on n'est pas sûr que $\int^{\tau_{HF}} \frac{\Delta N_i}{\Delta t_H}\, dt$ représente le nombre de particules effectivement présentes à τ_{HF}, il faut faire une mesure directe. Pour cela, on injecte pendant une durée Δt_H variable ($0 < \Delta t_H < 100$ µs) et utilise un deuxième hacheur H_M situé dans une section droite qui élimine les particules situées sur une fraction de circonférence (~ 60 %) et permet ainsi la mesure du nombre de particules $N_{\tau_{HF}}(\Delta t_H)$ à l'aide des électrodes d'induction [2]. On a superposé sur la figure 2, les courbes $N_{\tau_{HF}}(\Delta t_H)$ et $\int_{t_{H_0}}^{t+\Delta t_H} \frac{\Delta N_i}{\Delta t_H}\, dt$, le début de l'injection t_{H_0} se situant au pied de la courbe d'acceptance ($t_{H_0} \sim 20$ µs). La comparaison montre la perte d'un facteur ~ 2 pendant toute l'injection.

Lorsque t_{H_0} est plus grand (~ 40 µs), il n'y a pas de perte pour Δt_H petit, puis on observe une saturation avec le même nombre max. de particules injectées, soit $\sim 5.10^{11}$. Pour pouvoir interpréter ces résultats, nous avons étudié les phénomènes élémentaires qui se manifestent lors de l'injection de 2 tours consécutifs ($\Delta t_H = 2 \times 2{,}6$ µs).

II. **Étude expérimentale de l'interaction de 2 faisceaux** [3], [4], [5]. — On injecte un tour seul vers $t_H = 30$ µs et l'on repère, avec une sonde, sa position radiale la plus extérieure, au niveau du dos de l'inflecteur. On recommence en injectant 2 tours, on constate qu'il faut tirer la sonde de ~ 1 cm vers l'extérieur ce qui correspond, pour le faisceau, à une perte de ~ 50 % sur le dos de l'inflecteur. On a ensuite constaté que ce phénomène avait lieu pendant toute la durée d'injection, en injectant pendant (Δt_H) max. et observant le signal

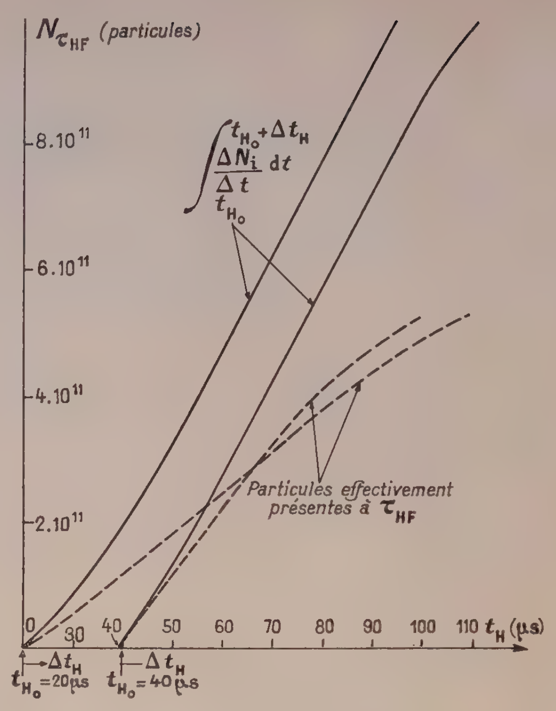


Fig. 2. — Courbes $N_{\tau_{HF}}(\Delta t_H)$. Δt_H est compté à partir de $t_{H_0} = 20$ µs ou de $t_{H_0} = 40$ µs. Expérimentation du 13/5/60.

N. B. L'intégrale $\int_{t_{H_0}}^{t_{H_0}+\Delta t_H} \frac{\Delta N_i}{\Delta t}\, dt$ ne correspond pas à celle de la courbe d'acceptance de la fig. 1, mais à celle obtenue le 13/5/60.

donné par la sonde située sur le dos inflecteur. deux interprétations sont possibles :

— interaction coulombienne qui entraîne une variation de l'amplitude et de la fréquence de l'oscillation bétatron ;

— diminution au cours du temps de l'angle α d'injection (dans le plan horizontal) consécutif à une chute de la tension alimentant l'inflecteur. On sait, que pour t_H petit, la surface de phase acceptée par la machine est assez petite, donc critique. Cette surface croît constamment dans le temps et l'injection devient plus facile. Ceci explique les résultats de la figure 2 pour les deux valeurs de t_{H_0}.

L'expérience suivante élimine la deuxième hypothèse. On injecte d'abord une fraction de tour à $t_H \sim 30$ µs (H_0 déclenché par une première impulsion suivant t_H).

Puis, pour régler le dispositif on supprime cette première impulsion et on en envoie une identique à $t_H + 2{,}6$ µs $+ \varepsilon$, donc déphasée par rapport à la première (*fig.* 3).

Enfin, on envoie simultanément les 2 impulsions. On constate une perte de particules (~ 20 %) au bout de 3 révolutions communes, mais *la perte n'a lieu que pour les particules des 2 faisceaux circulant ensemble.*

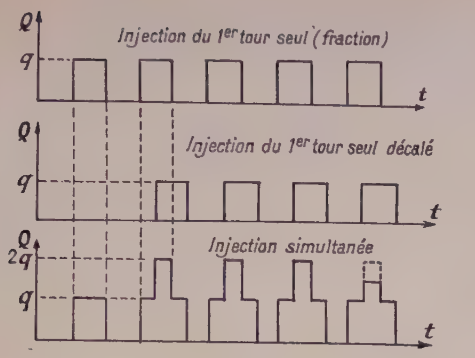


FIG. 3. — Δt_H est compté à partir de $t_{H_0} = 20$ μs.

On pense que c'est le deuxième faisceau injecté qui est raboté au troisième tour. Le paragraphe suivant donne une analyse théorique de ce phénomène.

La charge d'espace qui se manifeste par un déplacement radial du faisceau vers le dos de l'inflecteur, n'est pas sans action sur les oscillations verticales. En effet, si l'on injecte pendant une durée Δt_H variable à partir de t_{H_0} ($\sim$ 20 μs) et que l'on mesure l'excursion verticale du faisceau en un azimut donné (section droite 3) à l'aide de 2 couteaux, on s'aperçoit (*fig.* 4) qu'elle double entre

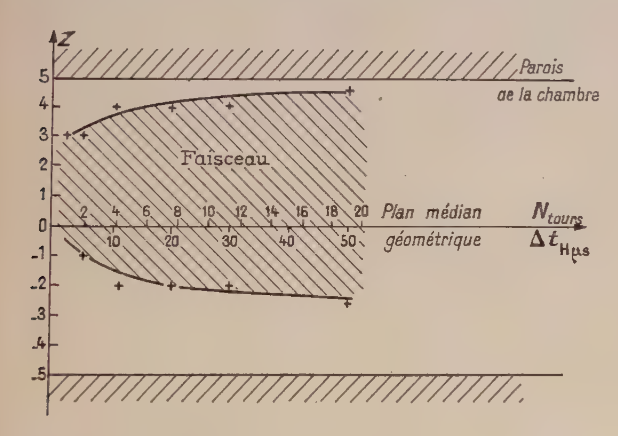


FIG. 4. — Extension verticale du faisceau en SD_3 en fonction du nombre de tours injectés.
Mesure faite avec couteaux.
Début injection à $t_H = 30$ μs.

le début et la fin de l'injection (on passe de 3,5 cm à 7 cm). Précisons que la mesure de la dimension du faisceau est faite à $\sim t_{H_0} + \Delta t_H + 20$ μs et qu'elle reste constante jusqu'à la fin de la spiralisation.

On peut présumer que cette dilatation verticale causera une perte de particules après 1/4 d'oscillation synchrotron où la densité linéique s'accroît beaucoup dans le faisceau ($\sim$ facteur 8).

La théorie de cette expansion verticale n'est pas faite.

III. Étude théorique de l'interaction radiale de 2 faisceaux. — On suppose les 2 faisceaux cylindriques de section constante (rayon a), injectés dans le plan médian magnétique avec un angle nul ($X'_0 = 0$ $Z'_0 = 0$) et une amplitude bétatron X_0 (on néglige la spiralisation sur un tour qui est de $\sim$ 3 mm) (*fig.* 5). Les faisceaux font entre eux de

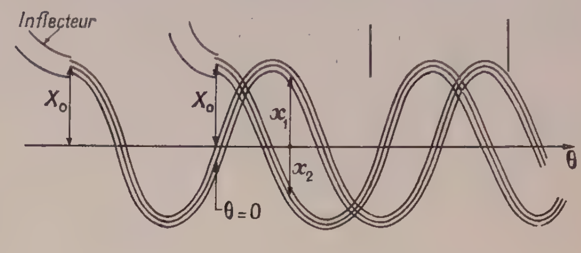


FIG. 5.

petits angles ($\sim 10^{-3}$ rad) quel que soit l'azimut θ, donc l'action de l'un d'eux sur une particule de l'autre est celle d'un faisceau de longueur infinie. Si l'on appelle x_1 et x_2 les élongations des particules centrales des 2 faisceaux à l'abscisse θ, celles-ci sont solution des équations différentielles :

$$\frac{d^2 x_1}{d\theta^2} + Q_x^2 x_1 = Af(x_2 - x_1) \quad (1)$$

$$\frac{d^2 x_2}{d\theta^2} + Q_x^2 x_2 = Af(x_1 - x_2) \quad (2)$$

la fonction f représentant à un facteur près le champ électrique créé par l'un des faisceaux sur la particule centrale de l'autre.

Posons :

$$\begin{cases} x_2 - x_1 = z & (3) \\ x_2 + x_1 = y & (4) \end{cases}$$

on a

$$f(z) = \begin{cases} z & \text{si } |z| \leqslant a \\ a^2/z & \text{si } |z| \geqslant a \end{cases} \quad (5)$$

$$= \text{fonction impaire } (\textit{fig. } 6)$$

et :

$$A = \frac{e}{2m_0} \frac{R_0^2}{c^2 \beta^2 \gamma} \frac{Ne}{\varepsilon_0} \ (*). \quad (6)$$

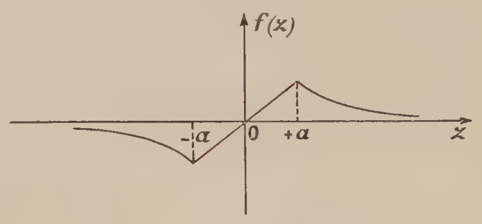


FIG. 6. — En abscisses, lire x ; en ordonnées, $f(x)$.

(*) Système MKSA rationalisé.

En combinant (1) et (2) :

$$\begin{cases} y'' + Q_x^2 y = 0 & (7) \\ z'' + Q_x^2 z = 2Af(z) & (8) \end{cases}$$

avec les conditions initiales en $\theta = 0$:

$$\begin{cases} y_0 = \quad 2X_0 \cos^2 \pi Q_x \\ y'_0 = - 2X_0 Q_x \sin \pi Q_x \cos \pi Q_x \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} z_0 = \quad 2X_0 \sin^2 \pi Q_x \\ z'_0 = \quad 2X_0 Q_x \sin \pi Q_x \cos \pi Q_x. \end{cases} \quad (10)$$

L'équation (7) s'intègre immédiatement, l'équation (8) a pour intégrale 1re :

$$\begin{cases} z'^2 + Q_x^2 z^2 = 4Aa^2 \operatorname{Log} \left|\frac{z}{z_0}\right| + Q_x^2 z_0^2 + z_0'^2 \text{ si } \begin{cases} z_0 > a \\ |z| \geqslant a \end{cases} & (11) \\ z'^2 + Q_x^2 z^2 = 2A(z^2 - a^2) + 4Aa^2 \operatorname{Log} \frac{a}{z_0} + Q_x^2 z_0^2 + z_0'^2 \text{ si } |z| \leqslant a. & (12) \end{cases}$$

On peut représenter l'oscillation en z dans le diagramme $z'^2 (z)$ (*fig.* 7).

Sans charge d'espace, la courbe représentative est une parabole

$$z'^2 + Q_x^2 z^2 = z_0'^2 + Q_x^2 z_0^2. \quad (13)$$

Les équations (11) (12) donnent une forme plus tourmentée ; la courbe passe toujours par $(z_0, z_0'^2)$ mais l'amplitude max. de l'oscillation passe de z_m à Z_m solution de :

$$Z_m^2 - \frac{2Aa^2}{Q_x^2} \operatorname{Log} \frac{Z_m^2}{z_0^2} = z_0^2 + \frac{z_0'^2}{Q_x^2}. \quad (14)$$

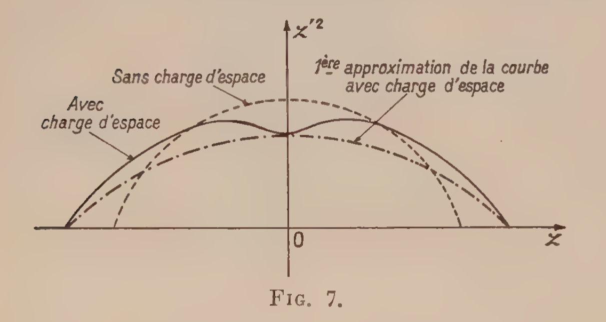


Fig. 7.

Pour évaluer la variation de fréquence $\Delta Q_x = Q_x - Q'_x$ on assimule en première approximation la vraie courbe représentant le mouvement à une parabole qui coupe les axes aux mêmes points. On suppose donc le mouvement sinusoïdal de fréquence Q'_x et d'amplitude Z_m. Cette approximation est d'autant plus valable que le courant injecté est faible.

On a :

$$\Delta(Q_x^2) = Q_x^2 - Q_x'^2 = \frac{2Aa^2}{Z_m^2}\left[1 + \operatorname{Log} \frac{Z_m^2}{a^2}\right]. \quad (15)$$

Connaissant A, a, Q_x, X_0 on peut calculer Z_m et Q'_x à l'aide de (6), (10), (14), (15).

Application numérique pour Saturne.

$$\begin{cases} I_{\text{inj.}} = 2{,}7 \text{ mA} \\ a \quad = 0{,}7 \text{ cm} \\ X_0 \quad = 3 \text{ cm} \\ Q_x \quad = 0{,}71 \\ \beta \quad = 0{,}087. \end{cases}$$

On trouve :

$$A = 0{,}49$$

$$\begin{cases} z_0 = 3{,}75 \text{ cm} \\ z'_0 = - 2{,}06 \text{ cm/rad} \end{cases} \quad \begin{cases} y_0 = 2{,}5 \text{ cm} \\ y'_0 = 2{,}06 \text{ cm/rad} \end{cases}$$

$$\begin{cases} Z_m = 4{,}8 \text{ cm} \\ Q_x'' = 0{,}635 \ (\Delta Q_x = 0{,}065). \end{cases} \quad (16)$$

Il faut vérifier que la valeur $\overline{z'_0}^2$ correspondant à l'approximation faite (mouvement sinusoïdal de fréquence Q'_x) est peu différente de la valeur vraie $z_0'^2$. On trouve :

$$\overline{z'_0}^2 = - 1{,}97 \simeq - 2{,}06.$$

Il faut revenir aux fonctions x_1 et x_2 pour pouvoir calculer le déplacement du deuxième faisceau à son troisième tour et comparer au résultat expérimental (pgr II).

On a :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{y - z}{2} \\ x_2 = \frac{y + z}{2} \\ y \ = y_0 \cos Q_x \theta + \frac{y'_0}{Q_x} \sin Q_x \theta \\ z \ = z_0 \cos Q'_x \theta + \frac{\overline{z'_0}}{Q'_x} \sin Q'_x \theta. \end{cases} \quad (17)$$

Pour $\theta = 6\pi$ on trouve :

$$\begin{cases} x_1 = - 1{,}17 \text{ cm} \\ x_2 = \quad 4{,}25 \text{ cm}. \end{cases} \quad (18)$$

Sans charge d'espace, on a :

$$\begin{cases} x_1 = 1{,}62 \text{ cm} \\ x_2 = 2{,}1 \text{ cm} \end{cases}$$

soit :

$$\Delta x_2 \sim 2 \text{ cm}.$$

Compte tenu des approximations faites dans le calcul, on trouve bien l'ordre de grandeur du déplacement radial mesuré (1 cm). La figure 8 montre les trajectoires théoriques des particules centrales $x_1(\theta)$, et $x_2(\theta)$.

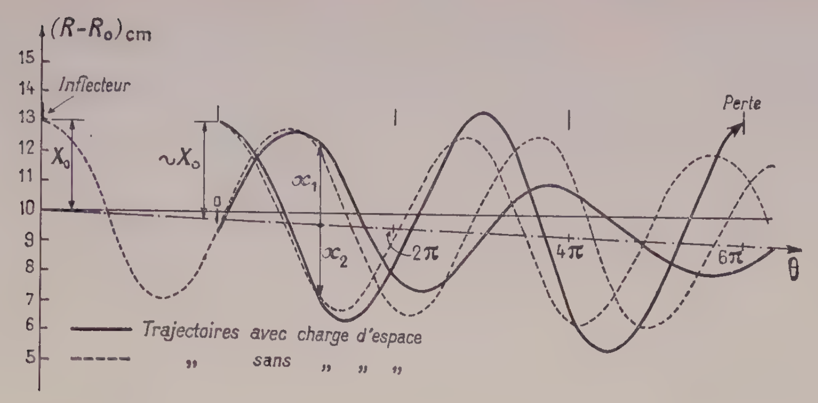


Fig. 8. — Trajectoires des particules centrales de 2 faisceaux.

Conclusion. — L'explication du phénomène observé, donnée par la théorie, étant satisfaisante, on pourra peut-être en tirer le remède. On pense, par exemple, à une programmation de l'angle X'_0 d'injection au cours du temps ; le calcul précédent permet de prévoir, en première approximation, avec (X_0, X'_0) variables, les pertes sur le dos inflecteur.

IV. **Observation expérimentale d'anomalies de plan médian** [3], [4]. — On sait que le plan médian magnétique de notre synchrotron est trop haut uniformément de 0,5 cm ; il semble que ce soit caractéristique des synchrotrons à focalisation faible. L'encombrement de la partie inférieure de la chambre par les supports de cibles ($\sim$ 1 cm) nous a jusqu'ici dispensé d'une correction de plan médian mais l'introduction récente d'un plafond ferromagnétique (destiné à supprimer les rayonnements parasites) au-dessus de l'aimant (quadrants Q_2 et Q_3) a détérioré cette situation. Le recouvrement de Q_3 a abaissé le plan médian de 0,8 cm et celui de Q_3, postérieur, de 0,6 cm (l'implantation de quadrupôles, blindages,... est différente dans les 2 quadrants, d'où la différence) ; des corrections adéquates ont été apportées dans chaque quadrant.

Cet effet n'est appréciable que pendant la période d'injection et de capture. Il peut s'expliquer qualitativement par une dissymétrie d'orientation des dipôles magnétiques de la culasse par rapport au plan médian géométrique, sous l'influence de masses magnétiques extérieures. La modification de l'orientation des dipôles se traduit par une répartition différente du potentiel magnétique à la surface des pièces polaires donc de la position du plan médian rémanent.

Il faut tenir compte de cet élément lors de l'étude d'un projet de synchroton (à focalisation faible ou forte).

Manuscrit reçu le 28 octobre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] « L'exploitation du synchrotron Saturne ». Notes CEA, n° 297 et 308.
[2] « Expérimentation sur Saturne, 14-15 mars 1960 » de Gendreau (G.), Hamelin (J.) et Nakach (A.), Rapport interne INT 52 SOC.
[3] « Expérimentation sur Saturne, 9-13 mai 1960 », par les auteurs du présent rapport. Rapport interne INT 55 SOC.
[4] « Expérimentation sur Saturne, 13-17 juin 1960 » par les auteurs du présent rapport. Rapport interne INT 56 SOC.
[5] « Étude de l'acceptance d'un synchrotron à gradient constant. Application à Saturne », par Bronca (G.) et Gendreau (G.), Note CEA, n° 1548.

VARIATION DE L'EFFET RENFORCATEUR DE LA LUMINESCENCE EXCITÉE PAR DES RAYONS α AVEC LA LONGUEUR D'ONDE D'ÉMISSION ET LA FRÉQUENCE DES CHAMPS ÉLECTRIQUES

Par R. HENCK et A. COCHE,
Département de Chimie Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg.

Résumé. — La variation de l'effet renforçateur, sous l'action de champs électriques, de la luminescence excitée par des rayons α, a été étudiée sur des sulfures mixtes de zinc et cadmium activés au manganèse, en fonction de la longueur d'onde d'émission du scintillateur et de la fréquence (0,005 Hz à 50 kHz) des champs électriques appliqués, et ceci pour différentes concentrations en manganèse.

Abstract. — The enhancement effect of electric fields on α-ray excited phosphors of the type ZnS:CdS activated with Mn, has been studied as a function of the emission wavelength of the phosphor and of the frequency (0.005 c/s to 50 kc/s) of the applied electric fields, for several concentrations of manganese.

L'intensité de la luminescence excitée par des rayons X, α, ultra violets et cathodiques, dans des sulfures de zinc activés au manganèse, peut être augmentée, dans certaines conditions, lorsqu'un champ électrique est appliqué [1-4]. L'effet renforçateur dépend d'un grand nombre de facteurs. Nous nous proposons ici d'examiner la variation, en fonction de la longueur d'onde du spectre d'émission et de la fréquence des champs alternatifs appliqués, du renforcement obtenu avec des sulfures mixtes de zinc et de cadmium activés au manganèse et excités par des rayons α. Pour tous les phénomènes renforçateurs signalés jusqu'ici, l'amplification maximale se produit du côté des grandes longueurs d'onde (vers 6 000 Å) [3, 5, 6], et diminue, en général, rapidement lorsque la fréquence de la tension appliquée augmente au-delà de 50 Hz [3, 7].

Les cellules utilisées pour cette étude ont la même structure que celles décrites dans un article précédent [8] : les poudres luminescentes dispersées dans l'araldite sont placées entre deux électrodes, constituées, l'une par une lame de verre conducteur, l'autre par une couche métallique mince obtenue par évaporation ; les sulfures employés sont également les mêmes (les concentrations en manganèse étant respectivement : 10^{-2} (A), 5.10^{-3}(B), 10^{-3} (C), 5.10^{-4} (D), 10^{-4} (E) g Mn/g SZnCd).

La luminescence est détectée par un photomultiplicateur (Dario 53 AVP), dont on mesure le courant d'anode. En interposant des filtres interférentiels entre la cellule et la cathode du photomultiplicateur, on peut étudier les phénomènes dans une étroite bande spectrale (largeur à mi-hauteur d'environ 120 Å).

Nous caractériserons l'effet renforçateur des scintillations par le facteur (ou coefficient) de renforcement (ou d'amplification) $\rho = \dfrac{L_{\alpha+V}}{L_\alpha}$, où $L_{\alpha+V}$ désigne la luminance obtenue par action simultanée des rayons α et d'une tension alternative V, et L_α celle émise lors d'une irradiation par les rayons α seuls. Ce coefficient varie avec la longueur d'onde λ du spectre d'émission des différents scintillateurs étudiés, comme le montre la figure 1, dans le cas

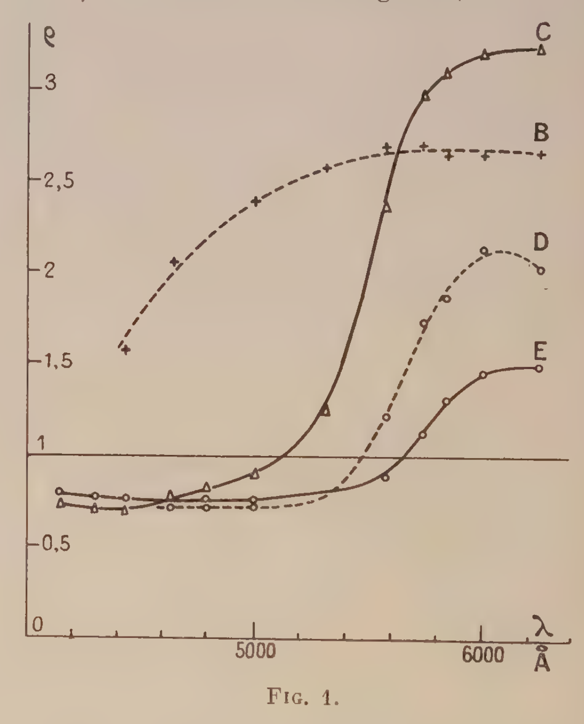


FIG. 1.

d'un champ égal à 2.10^4 V/cm. On constate qu'un renforcement se produit à partir d'une valeur minimale de la longueur d'onde, qui est d'autant plus faible que la concentration en manganèse est plus forte. Pour les scintillateurs A et B, où l'intensité de la lumière émise dans la bande bleue est très faible

par rapport à celle de la bande orange (inférieure à 1 %), le renforcement s'étend jusque dans la bande bleue (*fig.* 1).

La variation de ρ avec la longueur d'onde λ a pour conséquence une modification du spectre d'émission des scintillateurs lorsqu'un champ électrique est appliqué. Celle-ci affecte les hauteurs relatives des deux maximums d'émission, mais ne change que très peu leur position. En excitant les sulfures avec une source de ^{210}Po de 0,5 mC et en analysant la lumière émise à l'aide d'un monochromateur, nous avons pu déterminer les spectres d'émission, avec et sans champ. La figure 2 représente les résultats relatifs au scintillateur D : on voit que la bande orange est fortement renforcée, lorsqu'un champ est appliqué, tandis que la bande bleue est diminuée. On a tracé, en pointillés, sur la même figure, la variation correspondante de ρ (pour une tension de 300 volts). Il en ressort que le maximum de ρ se trouve à 6 000 Å environ, soit à la longueur d'onde du maximum d'émission de la bande orange.

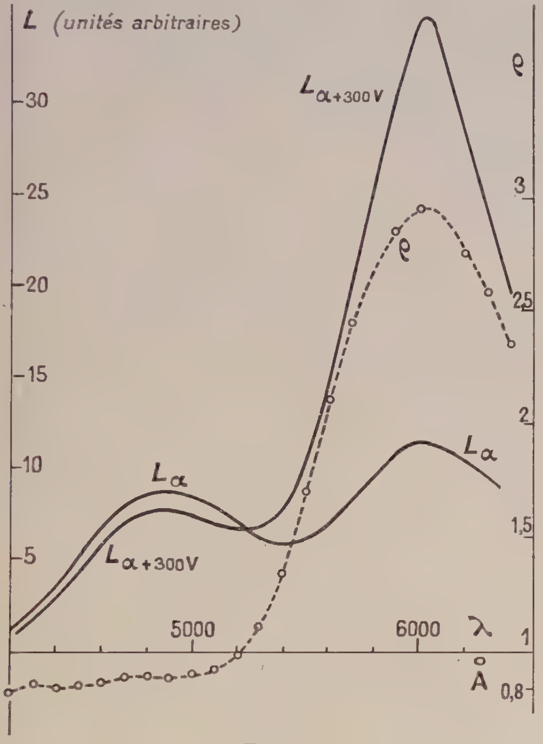


Fig. 2.

Le coefficient d'amplification dépend de la fréquence des champs employés. Nous avons étudié sa variation dans un intervalle de fréquences étendu (de 0,005 Hz à 50 kHz). Pour les fréquences supérieures à 50 Hz, nous avons trouvé des résultats semblables à ceux signalés par Mattler [7], à savoir une diminution continuelle de ρ lorsque la fréquence augmente (*fig.* 3). En posant égale à 100 l'augmentation $\Delta L_\alpha = \rho - 1$, correspondant à la fréquence de 50 Hz, on trouve que, pour une tension efficace de 200 volts, lorsque la fréquence passe de 50 Hz à 50 kHz, ΔL_α est réduit de 65 % avec le scintillateur A, de 85 % avec C et de 95 % avec E, c'est-à-dire que l'effet de la fréquence est d'autant plus prononcé que la concentration en manganèse est plus faible.

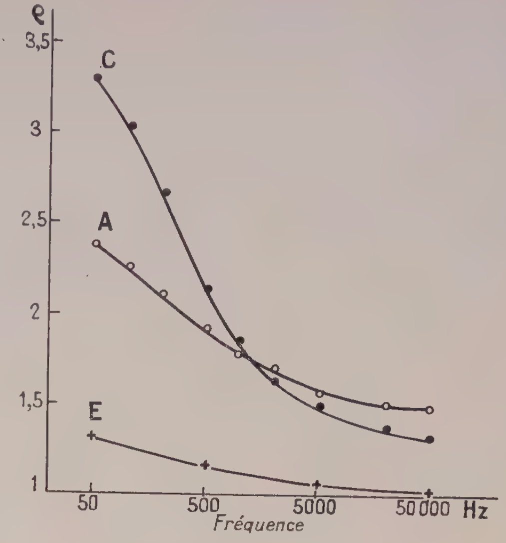


Fig. 3. Bande orange.

L'étude de l'influence de la fréquence dans l'intervalle compris entre 0,005 Hz et 500 Hz fait apparaître un maximum assez étalé, aux environs de 4 Hz, la concentration en manganèse ne semblant pas modifier sensiblement la position de celui-ci (*fig.* 4). La présence du maximum s'explique par deux effets agissant en sens contraire. Tout

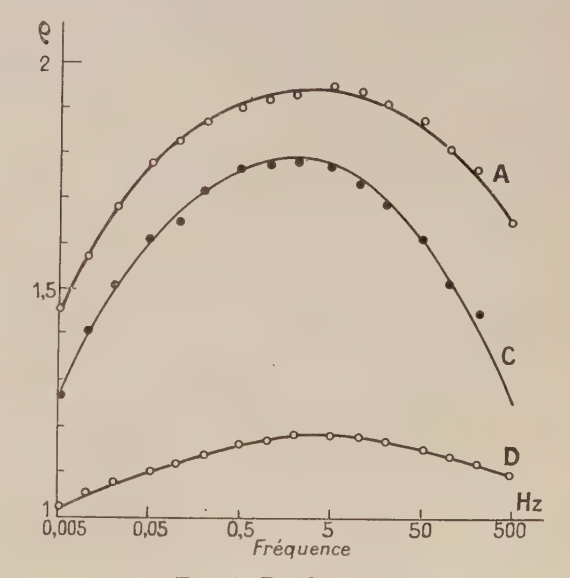


Fig. 4. Bande orange.

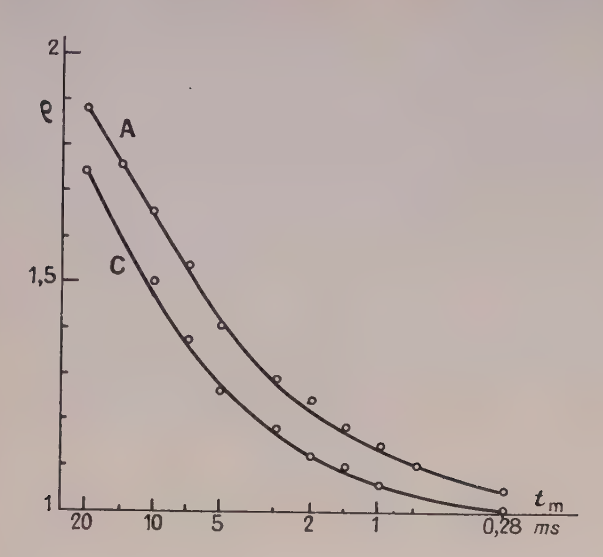


Fig. 5. Bande orange.

d'abord aux basses fréquences, la variation de la tension appliquée étant lente, un champ de polarisation se forme, qui réduit le champ effectif, dont la valeur maximale reste ainsi inférieure au maximum du champ extérieur, et par suite ρ demeure faible. Aux fréquences élevées, le renforcement est limité du fait de la faible valeur du temps de montée du signal appliqué. Nous avons mis en évidence cet effet en utilisant une tension en dents de scie, à fréquence de répétition fixe, dont on peut faire varier le temps de montée t_m (le temps de descente étant toujours inférieur à 10 % du temps de montée). Comme le montre la figure 5, ρ diminue rapidement lorsque le temps de montée t_m diminue. Ceci indique, comme l'a suggéré Mattler [7], qu'il faut pour qu'un effet renforçateur important puisse se produire, que le champ soit appliqué pendant un temps suffisant, dans la même direction.

Manuscrit reçu le 2 novembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Destriau (G.), Mattler (J.), Destriau (M.) et Gumlich (H.-E.), *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**, 682.

[2] Mattler (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 758.

[3] Gobrecht (H.) et Gumlich (H.-E.), *Z. Physik*, 1959, **156**, 436.

[4] Jaffe (P. M.), *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 667.

[5] Destriau (G.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 734.

[6] Gobrecht (G.), Gumlich (H.-E.), Nelkowski (H.) et Langer (D.), *Z. Physik*, 1957, **149**, S 504.

[7] Mattler (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 2051.

[8] Henck (R.) et Coche (A.), *J. Physique Rad.*, 1961, **22**, 59.

SUR L'INTERPRÉTATION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE IV. OBSERVATION ET RÉALITÉ.

par A. B. DATZEFF,
Chaire de Physique Théorique à l'Université de Sofia, Bulgarie.

Résumé. — On a attribué aux relations d'incertitude le sens objectif suivant, où l'observation n'est pas un facteur décisif : En accord avec [1], [2] les valeurs de chaque grandeur physique dans le domaine du microcosmos sont soumises à des variations chaotiques avec le temps. Les dispersions d'un couple quelconque de variables canoniquement conjuguées ne sont pas indépendantes, mais il existe entre elles une relation exprimée par la relation d'incertitude correspondante.

Abstract. — The following objective sense has been ascribed to the relations of uncertainty, with which observation is not a decisive factor. In accordance with [1], [2] the values of each physical quantity in the field of the microworld are subjected to chaotic changes in the course of time.
The dispersions of each couple of canonically conjugated quantities are not independent but there exists a dependence between them expressed by the corresponding relation of uncertainty.

C. **Relations d'incertitude. Observation et réalité.** — 1. Relations d'incertitude. Difficultés liées au passage a la mécanique classique. — Un résultat important et singulier de la mécanique quantique est représenté par les relations bien connues d'incertitude (relations d'Heisenberg). Toutes les tentatives d'interprétation de la mécanique quantique y touchent inévitablement. L'interprétation de ces relations est liée au rôle déja souligné de l'observateur pendant chaque expérience, ainsi que au « principe d'indétermination » d'Heisenberg et au « principe de complémentarité » de Bohr. On peut dire la même chose des différentes conclusions philosophiques, devenues assez populaires, tirées de la mécanique quantique. Pour cette raison nous nous occuperons plus en détail de ces relations et d'autre part, de la question du rapport entre observation et réalité, posée souvent au cours d'interprétation des différentes expériences ayant pour but la vérification des différentes conséquences de la mécanique quantique. Ces questions souvent discutées étant évidemment assez délicates, nous développerons nos considérations plus en détail, même en prenant le risque de répéter quelques fois des choses connus avec l'intention de donner un peu plus de clarté au problème posé.

Les relations d'incertitude s'imposent d'une façon naturelle quand on veut former par superposition d'ondes planes monochromatiques un paquet d'onde représentant le mouvement d'un microcorpuscule μ (afin de fixer l'idée on parlera souvent d'un électron). Admettons que la fonction d'onde en cas de mouvement sur OX à un moment donné est essentiellement différente de zéro dans un domaine dépendant de la coordonnée x et de l'impulsion p_x, x variant dans un intervalle $\Delta x = x_2 - x_1$ et p_x dans l'intervalle $\Delta p_x = p_{2x} - p_{1x}$. On trouve entre eux la relation simple que leur produit est de l'ordre de grandeur de la constante de Planck [3], [4]

$$\Delta x \, \Delta p_x \geqslant h. \tag{28}$$

Si le mouvement est à trois dimensions et le paquet limité suivant y et z, on trouve de même

$$\Delta y \, \Delta p_y \geqslant h, \quad \Delta z \, \Delta p_z \geqslant h \tag{28'}$$

et d'une façon analogue

$$\Delta E \, \Delta t \geqslant h \tag{28''}$$

où E est la variation de l'énergie sur les ondes formant le paquet et Δt le temps d'existence du paquet à un endroit fixe.

D'un autre côté en cherchant le produit des écarts moyens quadratiques des variables x et p_x, on trouve de manière connue

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} \sqrt{\overline{\Delta p_x^2}} \geqslant h \tag{29}$$

et de même pour les axes OY, OZ. Les relations (28) (28'), (28''), resp. (29) sont les relations célèbres d'Heisenberg ou relations d'incertitude qui apparaissent chaque fois quand on veut étudier le mouvement du corpuscule dans un domaine limité par rapport aux coordonnées et à l'impulsion, c'est-à-dire toujours quand on veut localiser le corpuscule. (On pourrait dès maintenant souligner le fait que les relations d'incertitude ont deux représentations tout à fait différentes : par les différences Δx, etc., et par leurs carrés moyens $\overline{\Delta x^2}$,... etc. Nous y reviendrons plus tard).

L'interprétation orthodoxe de ces relations qui est largement acceptée en mécanique quantique, est la suivante. Pendant chaque expérience l'ob-

servateur (ses moyens d'observation) introduit des perturbations non contrôlables dans le mouvement étudié du corpuscule, d'où il suit une incertitude Δx sur la position et Δp_x sur l'impulsion du corpuscule, leur produit étant soumis à la relation (28). D'ici on tire la conclusion que l'on ne peut pas mesurer simultanément, avec une précision arbitraire la position et la vitesse du corpuscule, et que même le corpuscule n'a pas de position et de vitesse simultanées. Ces dernières sont pour ainsi dire virtuellement distribuées dans l'espace avec une probabilité donnée qui s'exprime par la fonction d'onde Ψ. On peut s'imaginer que Ψ correspond à un certain paquet d'onde. Ces dimensions d'espace dans un certain domaine V donnent une expression de l'information que nous possédons sur la conduite du corpuscule. Si une expérience effectuée découvre avec sûreté le corpuscule dans un domaine V_1, contenu dans V, alors le paquet se réduit instantanément dans le domaine V_1, c'est-à-dire que la probabilité de présence $|\Psi|^2$ s'annulera hors du domaine V_1, et aura, à l'intérieur de V_1, une nouvelle distribution correspondant à nos nouvelles connaissances sur le corpuscule, données par la dernière expérience. De l'affirmation que notre connaissance plus précise sur la position du corpuscule fait plus incertaine notre connaissance sur sa vitesse et inversement (« principe d'indétermination » d'Heisenberg), on a essayé de tirer la conclusion que nos possibilités de connaissance dans le microcosmos sont limitées en principe. Bohr complète cette interprétation par le principe de complémentarité qui pourrait être résumé ainsi. La description des phénomènes dans le microcosmos contient deux côtés : description dans l'espace-temps et par l'énergie-impulsion, qui se complètent mutuellement. Notre connaissance totale sur l'un des côtés exclut la possibilité de connaître l'autre côté.

Dans l'exposé qui suit nous nous arrêterons plus en détail et prendrons position sur les affirmations mentionnées. Mais il serait bien de souligner ici encore la difficulté de principe fondamentale dressée par la mécanique quantique devant les physiciens. Ainsi une affirmation fondamentale en mécanique quantique, basée sur les relations (28) — (28″), est que le microcorpuscule ne possède pas simultanément une position et une vitesse, et que la notion de vitesse et de position simultanées, qui n'a pas de sens ici, appartiendrait à un domaine plus primitif — la mécanique classique et serait suggérée par l'emploi d'images naïves. Mais, d'un autre côté, le language de la mécanique quantique se sert couramment de notions classiques parmi lesquelles celles de position et de vitesse, même aussi de la notion d'expérience [6], qui n'ont pas ici un sens déterminé. Voilà pourquoi même le contenu de la notion de microcorpuscule est très peu clair. Le microcorpuscule n'est qu'un fantôme qui apparaît une fois avec des propriétés corpusculaires, une autre fois avec des propriétés ondulatoires et qui ne peut être conçu par aucun physicien doué d'une imagination humaine ordinaire (si l'on peut supposer qu'il en existe une autre). Mais peut-on dire que cette difficulté de concevoir la double nature du corpuscule, représentée comme une nouveauté physique révolutionnaire, résulte uniquement de nos habitudes acquises grâce à une éducation classique et de notre imagination bornée qui doit donc être rééduquée afin de devenir capable de comprendre cette nouvelle étape de notre connaissance ? En principe, bien entendu, cela n'est nullement exclu et la physique connaît de pareils cas. Mais il y a aussi une autre possibilité : que l'image du corpuscule décrite par la mécanique quantique contemporaine et serait due d'un côté à nos nouvelles conquêtes scientifiques qui se sont élevées au-dessus des connaissances classiques, mais en même temps aussi à nos connaissances limitées dans ce domaine et à notre ignorance totale sur la dynamique intime des phénomènes du monde atomique. Nous sommes de ce dernier avis.

Pour plusieurs physiciens qui appliquent avec succès le formalisme mathématique de la mécanique quantique et de la théorie du champ à beaucoup de problèmes concrets, la question se pose ainsi. La mécanique quantique contemporaine nous donne des recettes mathématiques pour calculer la probabilité correspondant à un grand nombre de phénomènes d'interaction entre corpuscules élémentaires et l'expérience en général confirme ces calculs. Pour cette raison la question d'une certaine essence physique plus profonde de ces phénomènes est déclarée comme étant privée d'intérêt. Mais une telle position du problème n'est pas satisfaisante pour tout le monde. D'un côté il serait raisonnable de donner au physicien le droit de penser que la physique est plus facile à comprendre que ne le permet la physique quantique contemporaine et de poser des questions sur l'essence même des phénomènes correspondants sans avoir peur de « l'opinion publique » paralysante en physique théorique. D'un autre côté il est fort probable que c'est l'éclaircissement du côté physique intime de ces phénomènes qui, non seulement écartera les difficultés existantes de nature physique et logique, mais permettra aussi de voir et de pénétrer plus profondément dans le domaine du microcosmos.

En relation avec la création en son temps de la mécanique quantique, le corpuscule-électron qui jusqu'alors a été décrit par la mécanique classique et l'électrodynamique, a reçu des propriétés ondulatoires exprimées par un appareil mathématique appartenant à un autre domaine. Il est clair donc que les difficultés liées à la double nature de l'électron comme onde-corpuscule seront très marquées dans le cas où la mécanique paraît avoir le droit s'appliquer, c'est-à-dire dans le cas limite $h \to 0$.

Voilà pourquoi nous allons rappeler et développer plus en détail les difficultés liées au passage de la mécanique ondulatoire à la mécanique classique mentionnées en [1].

1*a*) On sait qu'en effectuant dans l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\Psi \qquad (30)$$

la substitution

$$\Psi = \exp (iS/\hbar) \qquad (31)$$

on trouve

$$[S] - (i\hbar/2m)\,\Delta S = 0 \qquad (32)$$

$$[S] = (1/2m)\,(\partial S/\partial t) + (\text{grad } S)^2 - U. \qquad (32')$$

L'équation (32) se déduit, dans les cours de mécanique quantique de l'affirmation que pour $\hbar \to 0$ on trouve l'équation de Hamilton-Jacobi $[S] = 0$, c'est-à-dire le mouvement classique de l'électron avec ses trajectoires. Cela paraît vrai pour $\hbar = 0$, quand le terme en $\hbar$ de (32) disparaît en effet, mais alors la transformation (31) pour Ψ perd son sens. D'un autre côté, pour valeur donnée $\hbar > 0$, l'équation de Schrödinger (30) ne permet pas l'introduction de trajectoires classiques. On doit en outre tenir compte du fait que la solution S de l'équation (32) dépend du paramètre E (l'énergie), tandis que l'équation (32) ne possède pas de solution pour chaque E. Il s'ensuit que le passage à la limite $\hbar \to 0$ ne peut pas être effectué sans précautions. Considérons par exemple le cas où l'équation de Schrödinger a un spectre discontinu E_n. Alors pour $\hbar \to 0$ la différence entre deux niveaux voisins $E_n - E_{n-11} \to 0$ et simultanément chaque valeur de $n \to 0$. Mais pour chaque valeur E_n' de l'énergie pour laquelle $E_n > E_n' > E_{n-1}$ l'équation de Schrödinger n'a pas de solution et la valeur E_n' n'est pas permise. On n'aura donc ni le spectre classique continu, ni les trajectoires classiques. En d'autres mots, la mécanique quantique ne donne pas comme cas particulier pour $\hbar \to 0$ la mécanique classique, contrairement à l'opinion répandue.

D'un autre côté l'équation de Schrödinger dépend du paramètre continu m, masse du corpuscule, et il est tout à fait naturel d'exiger qu'une variation continue de m jusqu'aux valeurs macroscopiques aboutisse au mouvement classique du corpuscule. Cependant cela n'a pas lieu du fait que pour $m \to \infty$ dans l'équation (30) on se heurte à des difficultés de la même nature que celles accompagnant le passage $\hbar \to 0$. (En effet les paramètres $\hbar$ et m dans l'équation (30) ont en général un effet opposé). Prenons, pour fixer les idées, le cas bien connu de l'oscillateur harmonique M sur OX d'énergie potentielle $U = kx^2/2$. Admettons que m a une valeur macroscopique (par exemple 1 gramme). Alors la mécanique classique donne pour le mouvement de M la loi $x = A \sin \omega t$, $v = x' = A\omega \cos \omega t$. Considérons le mouvement quantique de M dans un état stationnaire n d'énergie E_n. La solution $\Psi(x, t)$ de l'équation correspondante de Schrödinger sera

$$\Psi(x, t) = A_n H_n \left(\sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} \right) e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}x^2 \pm i \frac{E_n}{\hbar}t} \qquad (33)$$

ou $H_n(x)$ est le polynôme d'Hermite d'ordre n et A_n une constante de normalisation. La probabilité de distribution w_q des positions de M et la probabilité « classique » w_{cl} seront données respectivement par

$$w_q \simeq H_n^2 \, e^{-\frac{\sqrt{mk}}{\hbar}x^2} \qquad (34)$$

$$w_{cl} \simeq 1/v = 1/\omega\sqrt{A^2 - x^2}. \qquad (34')$$

Il est clair que les deux fonctions (34), (34′) sont tout à fait différentes pour chaque n donné (Pour $n = 10$ les graphiques de ces deux fonctions sont données en [7], chap. 4) — la probabilité de présence de M en chaque racine de $H_n(x) = 0$ est nulle, tandis que (34′) correspond à un mouvement continu. Il est bien clair que l'image donnée par (34) est incompatible avec l'image classique (34′). (L'affirmation, par exemple en [7] que pour n grand on doit considérer les fonctions (34) et (34′) comme identiques en ayant en vue une certaine moyenne de w_q (34), est arbitraire et non fondée.)

Considérons d'un autre côté un intervalle $E' \leqslant E \leqslant E''$ et admettons que l'équation de l'oscillateur a un certain nombre de valeurs propres E_l ($l = 1, 2, \ldots$) dans cet intervalle. Pour chaque valeur de E dans l'intervalle E', E'' l'oscillateur classique possède un mouvement déterminé de probabilité classique correspondante semblable à (34′). Quant à l'oscillateur quantique, pour $E = E_l$ il aura une probabilité de présence de la forme (34). Mais pour $E \neq E_l$ l'équation de l'oscillateur n'a pas de solution, et à cette valeur de l'énergie ne correspond aucune probabilité, donc rien ne correspond à la probabilité classique. Cet exemple montre que si la masse m a des valeurs macroscopiques, ou si $m \to \infty$, on ne trouvera pas la mécanique classique comme cas particulier de la mécanique quantique.

Une des démonstrations souvent employée pour établir le passage en question est celle du paquet d'onde, dont le mouvement imite celui d'un corpuscule classique. Supposons qu'on ait formé le paquet correspondant à un oscillateur harmonique dans le cas où sa masse et son énergie ont des valeurs de l'ordre des valeurs classiques correspondantes. Compte tenu de la grande masse du corpuscule, les dimensions du paquet, qui peuvent être appréciées facilement, seront très petites. Mais au cours du temps, comme il est bien connu, le paquet s'étale et le mouvement qu'il représente ressemblera de moins en moins au mouvement

classique $x = A \sin \omega t$, pour t suffisamment grand. L'objection, que pour un tel état des choses on doit attendre des durées de temps d'ordre astronomique, ce qui n'aurait pas de sens pratique, n'a pas de valeur démonstrative. En effet la mécanique classique, comme la mécanique quantique aussi, dans leurs représentations mathématiques, correspondent à certaines abstractions de la réalité qui, une fois faites, doivent être suivies jusqu'au bout. Le temps dans ces deux théories est variable de $-\infty$ à ∞. Voilà pourquoi chaque limitation de la variation du temps ou d'une autre grandeur dynamique est une opération arbitraire non permise en mécanique quantique contemporaine. (Si l'on pouvait l'accepter, toutes les divergences en théories des champs auraient tout de suite disparu grâce à des limitations convenables aux variables correspondantes.) L'exemple considéré montre (et de même pour les autres cas pareils) qu'à l'aide d'un paquet d'onde on ne peut non plus réaliser un passage mathématiquement rigoureux, valable pour chaque valeur de t, de la mécanique quantique à la mécanique classique.

Nous ajouterons encore la remarque suivante. Il suit de la formule de de Broglie $\lambda = h/mv$ que pour une masse m grande on aura une petite longueur λ de l'onde attachée, ce qui est nécessaire pour le passage à la mécanique classique. Mais dans le cas de masse assez grande (par exemple $m = 1$ g) choisissons sa vitesse v suffisamment petite, donc pratiquement un corpuscule au repos. (On peut aussi bien rapporter le mouvement à un système d'inertie de vitesse v, où la vitesse relative du corpuscule est égale à zéro, ce qui est un résultat très banal de la mécanique classique.) Pour ce corpuscule classique au repos, la mécanique quantique détermine une onde de longueur illimitée (donc remplissant l'espace), ce qui n'a aucun sens. Ces considérations ramènent à la pensée que pour éviter de pareilles conséquences, représentant évidemment des paradoxes, on doit déterminer les limites de validité des formules de la mécanique quantique du côté de la mécanique classique.

1*b*) Rappelons aussi l'objection connue d'Einstein [1]. Supposons qu'un électron passe par un orifice O percé sur l'écran A derrière lequel se trouve un autre écran B de forme sphérique, de centre O et de rayon R (une plaque photographique). La description du mouvement de l'électron entre O et B se fait à l'aide de l'onde Ψ diffractée par O, donnant la probabilité de présence de l'électron dans tout le domaine entre A et B (c'est-à-dire l'électron est virtuellement distribué dans tout l'espace derrière A). Mais si à un moment $t = t_1$ une expérience fixe l'électron en un point C sur l'écran B, la probabilité de présence devient instantanément l'unité aux environs de C et nulle partout ailleurs. (La destruction pour ainsi dire de l'onde Ψ dans l'espace a lieu instantanément, donc avec une vitesse infinie.) Mais bien que nous connaissions sûrement la position de l'électron au point C au moment $t = t_1$, nous n'aurions pas le droit d'affirmer qu'en des moments qui précèdent t, l'électron aurait eu des positions certaines entre les points O et C. Cela doit avoir lieu pour des valeurs arbitraires du rayon R, donc pour des expériences tout à fait macroscopiques (même cosmologiques, avec un peu plus d'imagination de la part de l'observateur). Une telle conclusion est en conflit non seulement avec la mécanique classique qui à des échelles pareilles a le droit légitime d'être considérée comme valable. Elle contredit aussi toutes nos idées logiques du mouvement. Une réponse satisfaisante à cette objection d'Einstein n'a pas été donnée jusqu'à présent pour la simple raison qu'elle ne peut pas être donnée dans les cadres actuels de la mécanique quantique.

1*c*) Un autre exemple intéressant de telles difficultés est l'oscillateur harmonique (et d'autres problèmes analogues aussi). Soit l'électron en mouvement sur OX en présence du potentiel $U = kx^2/2$. Admettons qu'il se trouve en état stationnaire déterminé n d'énergie $E_n = (n + 1/2)h\nu$. Il existe alors une probabilité $w(x) \neq 0$, quoique très petite, de trouver l'électron à une distance $|x|$ arbitraire de O. Si l'électron est une particule de type classique de n'importe quelle vitesse v (même avec $v = 0$), son énergie y sera $E \gg U(x) = kx^2/2$. Alors on peut faire l'énergie E fantastiquement grande avec un choix de $|x|$ convenable ; et en tout cas $E \gg E_n$, bien que nous ayons admis que l'énergie totale est constante, égale à E_n. C'est une contradiction, qui ne peut pas être écartée en utilisant les relations d'incertitude [3], ce qui représente ici une opération arbitraire. Elle est liée à la question de l'essence physique du phénomène en cause, entre autre à la question de la limite entre les domaines d'application de la mécanique quantique et classique.

On peut donner encore beaucoup d'exemples de la nature des précédents, mais ceux qui ont été cités sont suffisants pour prendre position sur la question étudiée.

Remarque. — En liaison avec le passage $h \to 0$ nous ferons encore la remarque suivante. Nous avons montré plus haut que la substitution immédiate $h \to 0$ dans l'appareil de la mécanique quantique ne conduit pas à la mécanique classique. Mais cela ne veut nullement dire que ce passage à la limite ne peut recevoir un sens si l'on impose des conditions mathématiques supplémentaires. De telles recherches ont été faites par Maslov [8] qui trouve un type de représentation (en élargissant d'une manière convenable l'espace L_2), où le passage $h \to 0$ devient rigoureusement fondé du point de vue mathématique. Ceci cependant est

une autre question et le résultat mentionné ne se trouve pas en contradiction avec les nôtres.

2. Expériences mentales comme fondement physique des relations d'incertitude. — La base physique de l'affirmation que les Δx, Δp_x etc., représentent des erreurs inévitables d'observation sur un corpuscule déterminé, a été fondée sur une suite d'expériences mentales sur un microcorpuscule [3]. L'importance des considérations de cette nature pour éclaircir la nature physique de la mécanique quantique est évidente. Elles ont aussi joué un rôle non négligeable pendant l'élaboration de la base physique de la théorie quantique contemporaine des champs [5]. Mais leur discussion et analyse, faites dès le début du développement de la mécanique quantique et puis continuellement répétées par tradition et sans nouvel approfondissement, ont été à l'époque incomplètes et unilatérales, de sorte que certaines des conséquences que l'on en a tirées, ne sont pas très convaincantes. C'est pourquoi nous en reprendrons quelques-unes plus en détail, ainsi que quelques autres questions liées aux relations d'incertitude. Pour éclaircir la question posée, on peut choisir les exemples suivants : 2*a*) Paquet d'onde ; 2*b*) Diffraction de microcorpuscules par un orifice ; 2*c*) Microscope d'Heisenberg ; 2*d*) Relations de commutation.

2*a*) On réalise d'habitude un paquet d'onde par superposition d'ondes planes monochromatiques. Soit par exemple l'électron en mouvement uniforme sur OX, et admettons pour simplicité que la distribution initiale des amplitudes des ondes différentes par rapport au vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$ soit une distribution de Gauss. Alors la fonction d'onde Ψ est donnée par

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k)\, e^{i(kx-\omega t)}\, dk, \quad a(k) = e^{-\frac{(k-k_0)^2}{s}}. \qquad (35)$$

On tire facilement de (35) que la fonction $\Psi(x, t)$ pour des petites valeurs de t est essentiellement différente de zéro dans un domaine par rapport aux variables x, p, déterminé par $\Delta x \Delta p \sim h$ où $\Delta x = x_2 - x_1$, $\Delta p = p_2 - p_1$ ($p = hk/2\pi$). On donne de ce résultat l'interprétation suivante : le produit des incertitudes sur la coordonnée et l'impulsion de l'électron est de l'ordre de h.

2*b*) Choisissons dans le plan OXY (écran non transparent) un orifice rectangulaire de centre O et de côtés $2a$, $2b$ parallèles respectivement à OX, OY. Admettons que l'électron est en mouvement uniforme suivant OZ. L'onde plane caractérisant son mouvement est diffractée par l'orifice et l'on aura derrière l'écran le réseau bien connu de lignes successives de minimums et de maximums d'intensité, dont les directions par rapport à OZ sont déterminées par deux paramètres entiers, m, n. La variation de la direction du mouvement de l'électron détermine la variation de son impulsion. Pour les maximums les plus proches de OZ on trouve $m, n \approx 1$, d'où l'on peut tirer Δp_x, Δp_y. Puisque l'orifice est donné, on aura sur la position de l'électron des incertitudes $\Delta x = 2a$, $\Delta y = 2b$. On trouve immédiatement que $\Delta x \Delta p_x \sim h$, $\Delta y \Delta p_y \sim h$, c'est-à-dire les relations (28), (28'). On en déduit l'impossibilité de mesure précise simultanée de la position et de l'impulsion de l'électron, à cause des erreurs minimums inévitables Δx, Δp_x, ... Si en outre on laisse passer l'électron par l'orifice en un temps bref $\Delta t = t_2 - t_1$ en ouvrant et fermant vite une soupape convenable aux instants t_1, t_2, le mouvement de l'électron sera représenté par un paquet d'onde limité dans le temps entre t_1, t_2. On trouve alors entre Δt et l'incertitude ΔE sur l'énergie de l'électron la relation (28'').

2*c*) Une expérience fondamentale est celle du microscope d'Heisenberg [3], [4]. Admettons qu'un microscope convenable aux photons μ a son axe parallèle à OY (on considère une section dans le plan OXY). Des photons γ de fréquence ν se propagent dans la direction de OY. Soit un électron en mouvement uniforme de vitesse v sur OX. Un photon γ en rencontrant l'électron s'y diffracte et entre dans le microscope sous un angle α, où il sera repéré. En même temps il communique à l'électron une certaine impulsion. On écrit pour le système électron-photon la loi de conservation de l'énergie et les deux relations de conservation de l'impulsion sur OX, OY. Celle se rapportant à OX a la forme

$$m(v'_x - v_x) = h\nu' \sin \alpha/c \sim h\nu\, \alpha/c,$$

qui est équivalente à $\Delta p_x \sim h\nu\,\alpha/c$ (c — vitesse de la lumière). D'un autre côté d'après la théorie classique du microscope la distance minimum dont les extrémités peuvent être vues séparément, est $\Delta x \geqslant \lambda/\sin\alpha \approx \lambda/\alpha$. Il s'en suit de ces deux relations $\Delta x \Delta p_x \geqslant h$, c'est-à-dire la relation (28). Cette expérience mentale est, évidemment, très représentative du point de vue physique et c'est principalement sur elle que s'appuie la conclusion que Δx, Δp_x représentent les erreurs minimums inévitables pendant l'observation sur l'électron, c'est-à-dire que la relation (28) exprime l'influence inévitable de l'observateur (ou de ces appareils) sur le phénomène étudié. Il s'ensuit que x et p_x ne peuvent pas être mesurés simultanément avec une précision arbitraire. On peut aussi traiter d'une façon analogue d'autres expériences, donc toutes les relations (28) — (28'').

2*d*) Soient $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{P}_x$ les opérateurs correspondant à la coordonnée x et à l'impulsion p_x de l'électron. Il existe entre elles la relation de commutation fondamentale en mécanique quantique

$$\boldsymbol{x}\boldsymbol{P}_x - \boldsymbol{P}_x\boldsymbol{x} = ih. \qquad (36)$$

La relation (36) entre les opérateurs $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{P}_x$ est interprétée comme une expression de l'impossi-

bilité de mesures simultanées des grandeurs x, p_x. Si l, m sont deux grandeurs mécaniques auxquelles correspondent les opérateurs $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{M}$, alors la relation

$$\boldsymbol{LM} - \boldsymbol{ML} = ih\boldsymbol{N} \tag{37}$$

est de même interprétée que les grandeurs l, m ne sont pas mesurables simultanément.

Nous allons maintenant critiquer les expériences et les affirmations précédentes.

Il n'est pas difficile de voir qu'en se basant sur les expériences mentales citées (ainsi que sur les autres non considérées) on ne peut pas tirer la conclusion que Δx, Δp_x représentent des erreurs inévitables de l'observateur sur un électron individuel. Ainsi il suit de la considération (2a) que le domaine des variables x, p_x, où la fonction Ψ est essentiellement différente de zéro, est déterminée par $\Delta x \Delta p_x \sim h$. Mais en réalité la fonction Ψ a des valeurs en général différentes de zéro quoique très petites pour chaque valeur de x et p_x. D'après l'interprétation statistique de Ψ il existe une probabilité $|\Psi|^2 \neq 0$ de trouver le corpuscule partout sur OX et aussi pour chaque p_x, bien que la probabilité maximum soit en effet concentrée dans le domaine des variables x, p_x déterminé par (28). Aussi dans le cas (2b) il est clair que la relation $\Delta x \Delta p_x \sim h$ ne détermine que le domaine jusqu'aux premiers maximums où la fonction Ψ est essentiellement différente de zéro. (En augmentant l'angle entre la direction du mouvement de l'électron derrière l'écran et l'axe OZ on trouvera pour Ψ des valeurs oscillantes, fonctions de la direction où le maximum de $|\Psi|$ tend rapidement vers zéro quand l'angle croît.) En d'autres mots le domaine où l'on a une certaine probabilité de trouver le corpuscule est infiniment grand par rapport à x et p_x. D'un autre côté il n'y a pas d'obstacle de principe à ce qu'un électron se trouve derrière l'écran en n'importe quel endroit et avec n'importe quel'e impulsion parmi les impulsions possibles. Par conséquent l'existence d'un domaine donné par la relation (28) où la probabilité de présence a des valeurs prédominantes, ne permet pas d'affirmer qu'on doit attribuer aux Δx, Δp_x le sens d'erreurs inévitables sur un corpuscule individuel. Nous remarquerons aussi que l'on arrive à cette dernière conclusion par une analyse minutieuse de toutes les expériences mentales semblables aux précédentes.

Ainsi donc la question fondamentale qui s'impose ici et qui en réalité surgit à travers toute la mécanique quantique, est : Est-ce que le microcorpuscule possède une position et une vitesse simultanées, que nous ne sommes pas en état de déterminer avec précision par les moyens d'observation dont nous disposons actuellement, ou bien n'en possède-t-il pas ? Jusqu'à quel point une conclusion catégorique en ce sens découle-t-elle des expériences mentales correspondantes ? Et surtout que représente le microcorpuscule objet, fondamental de la mécanique quantique ? peut-il être déterminé d'une façon claire et précise, comme la mécanique classique détermine sans ambiguïté ses objets ?

Comme nous avons dit plus haut, on ne peut pas tirer des considérations (2a), (2b) la conclusion que l'électron n'a pas de position et de vitesse déterminées. Au contraire, d'après l'expérience mentale fondamentale par le microscope d'Heisenberg, il y est au fait implicitement admis que la position et la vitesse simultanées de l'électron existent et elles sont utilisées pour écrire les lois de conservation correspondantes de la mécanique classique. Sans une telle supposition les raisonnements correspondants liés à cette expérience, ne pourraient pas être faits. Le physicien contemporain, entrainé par l'opinion générale qui accepte la double nature mystérieuse de l'électron, à la fois onde et corpuscule, n'ose pas, par crainte de paraître rétrograde, éxiger une mise au point des notions correspondantes.

Il s'ensuit sûrement des considérations (2a), (2b), où l'on a utilisé l'onde Ψ, que si l'électron possède une position et une vitesse simultanées, il existe une probabilité pour que ces dernières prennent toute valeur, mais que cette probabilité a des valeurs prédominantes dans un domaine fini déterminé par les relations d'Heisenberg. D'un autre côté il est clair que bien que l'hypothèse de position et de vitesse simultanées de l'électron soit compatible avec les phénomènes décrits en (2a), (2b), une telle supposition se dresse contre l'interprétation orthodoxe de la mécanique quantique.

L'interprétation orthodoxe ne peut pas donner une réponse satisfaisante aux contradictions indiquées plus haut, ainsi qu'à d'autres difficultés de même nature. Cependant elle s'est imposée malgré cela du fait qu'elle a été jusqu'à maintenant la seule théorie pour l'ensemble de la mécanique quantique.

Nous reconsidérons maintenant d'un point de vue un peu différent les cas (2a), (2b), (2c).

Le cas (2b) qui est le plus simple et facile à imaginer peut être vérifié expérimentalement à l'aide d'un faisceau d'électrons en mouvement uniforme suivant OZ par exemple. Après être passés par l'orifice de centre O sur l'écran, leur distribution moyenne sera donnée par le tableau bien connu de maximums et de minimums successifs décrit par $|\Psi|^2$. Si en même temps l'orifice ne s'ouvre que pendant l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$, la distribution moyenne des électrons derrière l'écran peut être calculée et mesurée d'une façon analogue. Évidemment cette expérience a un sens réel non avec un, mais avec un grand nombre de corpuscules passés.

Pour avoir effectué une expérience correspondant au cas (2a) et qui pourrait réaliser au moins dans ses lignes principales la distribution Ψ (35) on doit aussi former un paquet limité dans le temps et sur x (de même pour y, z) à l'aide des corpuscules passant par un orifice correspondant qui s'ouvre et se ferme de façon convenable. Il est évident qu'une pareille expérience peut aussi être réalisée non avec un, mais avec plusieurs corpuscules.

Le cas (2c) jouit d'une popularité particulière. L'expérience est, d'un côté, représentative du point de vue physique, mais d'un autre côté, pour des raisons historiques, elle a été formulée d'une façon pas très claire et complète, ce qui a eu comme résultat les conclusions mentionnées, peu convaincantes, sur la conduite d'un électron individuel. En effet, l'image d'un électron ponctuel qui se meut à vitesse constante suivant l'axe OX et qui peut être photographié à l'aide des photons quand il entre dans le champ du microscope, n'est pas claire et déterminée en mécanique quantique. Un mouvement uniforme suivant OX peut être représenté par une onde plane occupant tout l'espace, ce qui rend illusoire l'expérience par le microscope. Afin qu'elle devienne plus convaincante, on doit limiter un faisceau étroit d'électrons autour de l'axe OX et puis déterminer un petit domaine d'espace où sont localisés de tels électrons, c'est-à-dire couper un paquet de ce faisceau d'électrons. A cette fin on peut s'imaginer un certain dispositif qui à des intervalles déterminés de temps $\Delta t = t_2 - t_1$ laisse passer un tel paquet dans le champ du microscope. A l'aide des photons qui provoqueront inévitablement une variation de l'impulsion de l'électron, on arrivera à fixer dans le microscope une certaine image des électrons. L'expérience ainsi esquissée pourrait être répétée plusieurs fois, et l'on trouvera une certaine distribution stationnaire des photons sur la plaque photographique et qui déterminera une distribution moyenne des électrons dans le champ du microscope. Cette distribution sera certainement représentée par l'expression correspondante $|\Psi|^2$, où $|\Psi|^2$ aura des valeurs essentiellement différentes de zéro dans un certain domaine $\Delta x \Delta p_x$ déterminé par (28). Mais tout cela indique que cette expérience mentale aussi a, en effet, un sens purement statistique, dans le cas d'un grand nombre d'électrons, et non avec un électron unique. Il s'ensuit aussi que la conclusion basée sur cette expérience surtout, à savoir que Δx, Δp_x sont des erreurs ou des incertitudes sur un électron déterminé, ne peut pas être vraie.

Les cas (2a) (2b), (2c) correspondent à un mouvement non lié du corpuscule. Il n'est pas difficile de voir qu'aussi dans d'autres cas de mouvement non lié on trouvera toujours pour les relations d'incertitude une pareille interprétation probabiliste. Si l'on calcule à l'aide de la fonction d'onde du paquet les écarts moyens quadratiques correspondants, on trouvera ces relations sous la forme (29), où le sens statistique du phénomène et de l'expérience correspondante devient évident. Ici aussi, en effectuant l'expérience mentale correspondante, on arrive à la conclusion statistique déjà faite. On peut aussi s'imaginer un seul atome d'hydrogène et chercher les coordonnées et l'impulsion de son électron unique. Pour étudier le mouvement de l'électron, celiu-ci doit être « photographié » plusieurs fois (à l'aide des photons convenables qui au moins ne détruisent pas l'atome). Alors, pendant un temps fini grand par rapport à la période moyenne de rotation de l'électron, on trouvera une distribution moyenne de x et de p_x exprimée à l'aide des $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, $\sqrt{\overline{\Delta p_x{}^2}}$ correspondant sûrement à la formule (29). Donc dans le cas de mouvement lié du corpuscule les expériences mentales ainsi que les relations d'incertitude qui en découlent, se rapportent ou bien à des ensembles de corpuscules, ou bien à de grands nombres d'observations sur un seul corpuscule. Il s'ensuit que dans tous les cas les formules (28), (29) n'ont qu'un sens statistique.

En s'appuyant sur les considérations précédentes on doit admettre que les relations d'incertitude d'Heisenberg ont toujours un caractère statistique et qu'elles ne permettent pas de tirer une conclusion sur la conduite d'un corpuscule individuel à un certain endroit et à un certain moment. Elles ne peuvent interdire d'attribuer au corpuscule une position et une vitesse simultanées.

On peut également faire des objections sérieuses à la tendance bien connue de donner pour base physique générale de la mécanique quantique l'intervention incontrôlable de l'observateur et de ses appareils d'observation. La raison pour lui attribuer un tel rôle paraît être la suivante.

Les idées physiques fondamentales introduites en mécanique quantique par de Broglie, Heisenberg, Schrödinger supposaient des lois causales accompagnant le mouvement d'un microcorpuscule. Mais l'appareil mathématique de la nouvelle mécanique montre sans ambiguïté que la description probabiliste est un élément inséparable de la caractéristique du microcosmos. Il est clair pourtant qu'une image statistique ne peut être fondée que par des interactions compliquées, chaotiques et incontrôlables, où les relations causales restent profondément cachées derrière les nouvelles lois statistiques qui s'imposent. D'un autre côté dans chaque expérience avec des microcorpuscules qui, en fin de compte est toujours macroscopique, on a inévitablement une interaction compliquée d'un corpuscule « déterminé » avec un grand nombre d'autres corpuscules. Il est clair alors que pendant chaque expérience dans le microcosmos, au moins en l'état actuel des choses, l'observation

introduit toujours certains éléments incontrôlables de perturbation du phénomène étudié. Ainsi est-on arrivé à l'idée d'attribuer à l'observation toute la responsabilité de la création du chaos nécessaire, cause primordiale à l'apparition de toute loi statistique.

Mais cette hypothèse, bien qu'elle contienne des éléments de vérité, ne peut pas être soutenue dans sa généralité. Elle est d'un côté assez imprécise et d'un autre, incomplète et insuffisante pour tous les cas qui se présentent. En l'acceptant le physicien ne peut pas s'affranchir d'un sentiment de malaise. Il n'est pas satisfaisant que pour justifier une théorie si logique du point de vue mathématique et de contenu physique aussi vaste que la mécanique quantique, on doive sans cesse faire appel à l'observateur et à ses moyens expérimentaux relativement pauvres. En même temps la notion d'observateur contient d'une façon inévitable des éléments de subjectivité malgré toutes les tentatives pour la rendre tout à fait objective en élargissant la notion d'observation physique en général. Il est évidemment souhaitable de trouver une base physique de la théorie qui ne contiendrait pas cet élément essentiellement non physique. En outre, même si l'explication à l'aide de l'observateur paraît vraisemblable dans certains cas concrets, pour le grand ensemble de phénomènes, traités avec un tel succès par la mécanique quantique, cela n'est absolument pas convaincant. Ainsi par exemple, tous les atomes d'hydrogène de l'univers dans les même conditions (au laboratoire ou sur une certaine étoile) sont décrits à l'aide de la fonction Ψ par le même schéma statistique qui prédit bien son spectre connu, etc. Il n'est pas seulement difficile, il est même impossible de lier cela d'une certaine manière avec l'intervention de l'observateur qui, en étudiant le phénomène en cause, le trouble, ou même le crée, etc. Il est beaucoup plus simple et naturel d'admettre que certaines raisons objectives liées au phénomène correspondant imposent le résultat statistique connu dans le cas de l'atome d'hydrogène, ainsi que dans tous les cas pareils du microcosmos.

3. Observation et réalité. — Après les considérations critiques précédentes, il faut voir quelle signification on doit attribuer à ces questions en se basant sur notre hypothèse.

Nous admettrons comme une position de base qu'il existe dans le microcosmos, ainsi que dans le macrocosmos, des lois objectives qui ne dépendent nullement des méthodes d'observation, d'appareils d'observation, d'observateurs. Les microcorpuscules possèdent des caractéristiques mécaniques et une dynamique interne, quoique actuellement inconnues (et probablement aussi d'autres « paramètres cachés », pas obligatoirement de nature mécanique). Le mouvement du corpuscule est causalement déterminé au cours du temps si l'on tient complètement compte de l'interaction compliquée du corpuscule avec les constituants du champ, comme dans le cas correspondant en mécanique statistique classique. La question des valeurs à chaque instant de ces caractéristiques mécaniques ainsi que de leurs valeurs moyennes a parfaitement un sens, sans rapport avec une observation quelconque, effectuée ou non. Ainsi, par exemple, un état stationnaire déterminé d'un atome d'hydrogène est caractérisé par une certaine distribution stationnaire de position, impulsion, énergie etc., où l'électron et le proton ont à chaque instant des positions et des vitesses déterminés. Tous ces éléments propres à l'atome existent objectivement dans chaque atome identique, dans les mêmes conditions. Tout cela pourrait être constaté expérimentalement si l'on avait la possibilité d'observer l'atome par certains moyens fins qui ne changeraient pas essentiellement son état. Quoique actuellement nous ne disposions pas de tels moyens, nous sommes persuadés que nous en disposerons un jour, en partant de notre conviction de principe que toutes les relations de la nature sont connaissables avec une approximation toujours croissante. Le développement de la physique et de la science en général montre sans ambiguïté qu'on n'a aucune raison de nier la possibilité de tels moyens. Si l'on procède à des recherches par les méthodes connues au XIX siècle, on arrive difficilement à constater même l'existence d'un atome isolé. Par les méthodes de la physique atomique contemporaine on trouve une suite de caractéristiques de l'atome. Mais d'après la nature même des moyens actuels d'observation qui ont un caractère macroscopique et en général statistique (bombardement ou interaction avec certaines particules), on obtient expérimentalement des données statistiques de leur interaction avec l'objet atomique. Mais en attendant que la physique future nous donne des moyens nouveaux d'observation qui fourniront des renseignements immédiats sur les caractéristiques aujourd'hui inaccessibles d'un corpuscule individuel, nous essayerons de montrer qu'en l'état actuel de l'expérience, on peut défendre d'une façon convaincante l'affirmation que le microcorpuscule possède à chaque instant des caractéristiques individuelles comme par exemple position et vitesse. Nous montrerons aussi, en suivant l'idée exposée dans ce travail, que les difficultés mentionnées, d'ordre théorique, qui existent devant l'interprétation orthodoxe de la mécanique quantique, peuvent être résolues.

En mécanique rationnelle classique traitée comme une science physique, on admet aussi qu'on étudie un monde réel et des lois objectives qui ne dépendent en aucune façon d'un observateur quelconque et de ses appareils de mesure. Donc la mécanique rationnelle, comme abstrac-

tion de la réalité, a une base tout à fait objective. Entre ses objets — points matériels, corps rigides idéaux, etc., il existe des relations mathématiques dont on suppose qu'elles correspondent à chaque instant à la réalité. Si l'on veut vérifier ses conséquences à des instants formant une suite aussi dense qu'on veut, cela est possible en principe et l'expérience correspondante les confirmera avec l'approximation qui lui est propre. On connaît le grand succès de la mécanique classique dans la prédiction, avec grande précision des phénomènes futurs (par exemple en mécanique céleste). Cela est une démonstration indirecte que son hypothèse d'un monde réel est vraie et fructueuse, sans qu'on ait besoin de la vérifier à chaque instant.

En mécanique quantique il est naturel aussi de se poser la même question : vérifier la théorie en suivant continuellement par expérience le mouvement du corpuscule. Mais ici on peut faire la remarque suivante. Afin d'appuyer l'interprétation orthodoxe de la mécanique quantique à l'aide des expériences mentales bien connues on tâche de montrer qu'elle est entièrement conforme à la réalité physique, à savoir : en mécanique quantique on ne parle que de caractéristiques du corpuscule que l'on peut mesurer et on ne parle pas de celles qui ne sont pas accessibles à la mesure. Pourtant cela n'est pas réalisé. En effet, chaque expérience mentale ou réelle où le corpuscule est en interaction avec un appareil quelconque, permet seulement d'apprécier certains intervalles où la probabilité de trouver la valeur de certaines grandeurs attachées aux corpuscules a une valeur maximum. Mais posons le problème suivant qui est tout à fait dans l'esprit de la tendance déclarée, à savoir : mesurer dans une suite de moments suffisamment dense la position et la vitesse du corpuscule (ou la position seulement, ce qui est en principe possible, par exemple par un microscope convenable). Il est facile de voir que de cette façon on arrivera à un tel dérèglement de son mouvement que l'expérience perdra son sens et on n'en pourrait tirer aucun renseignement raisonnable sur le mouvement qui nous intéresse. Tout cela montre encore une fois l'insuffisance des raisons fournies pour appuyer l'interprétation orthodoxe de la mécanique quatique.

En réalité, sans effectuer la vérification mentionnée qui s'avère pratiquement irréelle, des raisons logiques ainsi que toutes les conséquences des expériences sur des microcorpuscules imposent la conclusion, que la localisation du corpuscule dans l'espace-temps est compatible avec ces résultats et qu'elle ne doit pas être rejetée.

Mais quel est le contenu physique objectif des relations d'incertitude entre deux variables canoniquement conjuguées, par exemple entre x et p_x ?

Considérons un mouvement lié du corpuscule μ autour de l'origine des coordonnées O en commençant par un mouvement à une dimension sur OX. Admettons que le mouvement classique de μ corresponde à une énergie déterminée E et qu'il s'effectue entre deux points d'élongations successives x_1, x_2 pendant un temps de l'ordre de T_0. Si l'on pouvait effectuer pendant un temps $T \gg T_0$ une telle observation qui ne provoquerait aucune perturbation du mouvement (en principe il n'est pas essentiel qu'on ne puisse pas le faire par les moyens d'observations actuels), on trouverait certaines distributions moyennes des coordonnées et des vitesses à cause des éléments de chaos accompagnant l'interaction entre le corpuscule μ et le champ. Le résultat d'un tel type d'interaction peut être caractérisé par les écarts quadratiques moyens $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, $\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}}$ ou par les dispersions $\overline{\Delta x^2}$, $\overline{\Delta p_x^2}$. Leur calcul basé sur l'équation de probabilité [2, (60)] conduit aux relations d'incertitude (29). Il est clair que la même considération peut être faite pour OY, OZ et l'on trouvera les deux autres relations pour y, z. Bien entendu, si l'on avait un grand nombre de systèmes égaux sans interaction de l'espèce mentionnée (par exemple un ensemble d'atomes d'hydrogène), alors les relations d'incertitude apparaîtront comme une caractéristique statistique de cet ensemble.

Considérons maintenant un mouvement non lié du corpuscule μ, par exemple le passage par un orifice (2b). Alors on aura pour chaque corpuscule une certaine trajectoire propre quoique non classique. Il est clair aussi que si l'orifice sur l'écran est plus petit, les fluctuations relatives des constituants AS du champ et des formations Φ éventuelles aux environs de l'orifice, seront plus grande c'est-à-dire qu'on aura des variations aléatoires plus notables de la vitesse de μ. En faisant à l'aide de l'équation de probabilité les calculs correspondants pour les écarts quadratiques moyens des positions et des vitesses se rapportant au domaine derrière l'écran, on trouvera certainement aussi des relations comme (29). Des expériences semblables peuvent aussi être faites pour toutes étude du mouvement non lié du corpuscule. Il est bien clair que dans ce cas aussi l'expérience qui doit vérifier ces résultats doit porter sur un grand nombre de corpuscules, tandis qu'en cas de mouvement lié on doit faire l'observation pendant un intervalle de temps assez long avec un corpuscule unique. (On aura naturellement la même chose pour un grand nombre de corpuscules ou systèmes semblables sans interaction). Dans le cas d'un faisceau de corpuscules en mouvement uniforme suivant OZ, si l'on veut en séparer un petit nombre, éventuellement un seul, entre les points z_1, z_2 et dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$ on doit faire fonctionner en z_1, z_2 une certaine soupape ouvrant et fermant très vite un orifice. Il est clair

que si l'on veut limiter un intervalle de temps plus réduit, la soupape en mouvement communiquera une énergie supplémentaire plus grande au corpuscule, d'une façon directe ou indirecte, en influençant les fluctuations du champ aux environs de l'orifice. Alors pour des expériences répétées plusieurs fois afin de limiter un groupe de corpuscules du faisceau incident, l'énergie ΔE de chaque groupe sera en général différente, mais sa valeur moyenne sera une fonction de la valeur moyenne de Δt. Le calcul exact amènera, naturellement, à la formule (28″).

En se basant sur ce qui précède, on peut énoncer l'affirmation suivante : Dans chaque phénomène du microcosmos où le microcorpuscule intervint, il existe des relations entre les dispersions des coordonnées et de l'impulsion de μ représentées par les relations d'incertitude (28) — (29), c'est-à-dire ces relations sont l'expression d'une loi statistique objective dans le domaine des phénomènes atomiques.

Très étroitement à ce qui précède est liée la question : quel est le sens physique des relations de la forme (36), (37) exprimant la condition que deux opérateurs commutent ou ne commutent pas ?

Considérons un mouvement lié d'un corpuscule μ de coordonnées (x, y, z) et d'impulsion (p_x, p_y, p_z) sous l'action d'une force attractive F provenant du point 0. Nous avons vu que le mouvement quantique de μ peut être décrit par l'équation de probabilité [2, (60)] et que la valeur moyenne de l'impulsion peut être trouvée à l'aide de la formule (12) et de l'opérateur P_x (13) introduits au moyen du principe de correspondance. On vérifie immédiatement qu'entre x et P_x existe la relation

$$xP_x - P_x x = i\hbar \qquad (38)$$

représentant une conséquence des résultats obtenus jusqu'ici. D'un autre côté, la mécanique classique indique que si l'on varie de n'importe quelle manière la force F en maintenant constante sa composante F_x, le mouvement suivant OY, OZ variera, le mouvement suivant OX restant le même. Mais après avoir accepté la nouvelle hypothèse d'une structure discrète du champ, on n'a aucune raison d'admettre que cet état des choses doive être changé dans le cas du mouvement quantique de μ, donc nous acceptons que l'image probabiliste du mouvement de μ suivant OX ne variera pas si F_x reste constante. (Cette supposition est équivalente à l'affirmation d'une indépendance statistique entre la projection du mouvement quantique de μ sur l'axe OX et celle sur les axes OY, OZ.) On doit donc considérer la formule (36) comme une autre expression d'une corrélation existante entre les dispersions de x et de p_x, qui de son côté est donnée par la relation d'incertitude (28). La commutation entre la coordonnée x et l'opérateur P_y indique qu'entre les valeurs $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$ et $\sqrt{\overline{\Delta p_y^2}}$ il n'y a aucune liaison. Mais toutes les grandeurs classiques qui caractérisent le mouvement d'un corpuscule peuvent être exprimées comme fonctions des x, y, z, p_x, p_y, p_z. On peut donc énoncer maintenant, comme généralisation du cas précédent, l'affirmation : Toute relation de la forme (37), d'après laquelle deux opérateurs L, M correspondant à deux grandeurs l, m, ne commutent pas, doit être considérée comme une autre expression d'une certaine relation existant entre les dispersions de ces grandeurs et l'inverse. (Dans la langue de la mécanique quantique, l'inégalité $LM \neq ML$ exprime que les grandeurs l, m ne peuvent pas être simultanément mesurables.)

Mais on peut poser immédiatement la question suivante. S'il n'est pas juste d'interpréter les relations d'incertitude comme résultat de l'influence incontrôlable de l'observateur sur le phénomène étudié, pourquoi alors les raisonnements physiques connus liés aux différentes expériences mentales cherchant à apprécier exactement l'influence d'une observation déterminée sur le phénomène observé, ont ils tout de même amené aux relations d'incertitude ? La raison en est la suivante. Quoique dans toutes ces expériences on utilise d'une façon assez peu précise les manifestations corpusculaires et ondulatoires du corpuscule et qu'on parle « d'erreurs » sur la vitesse et sur la position d'un corpuscule individuel, en réalité on apprécie dans tous ces cas la valeur principale de différentes grandeurs statistiques propres au corpuscule. Il est naturel que de telles appréciations s'incluent dans la loi de distribution statistique générale de la grandeur physique en question, comme cela a été annoncé plus haut. Exemple : dans le cas particulier de l'expérience mentale de diffraction (28) on apprécie le domaine où passent les corpuscules (« erreur » sur la position de l'électron) et le domaine Δp_x où la probabilité de trouver le corpuscule est essentiellement différente de zéro, c'est-à-dire où s'accumuleront la plupart des corpuscules (et qui est déterminée d'une façon très peu claire comme « erreur minimum » sur l'impulsion). Par conséquent, quoiqu'il existe une probabilité de trouver le corpuscule partout derrière l'écran, ses valeurs dans le domaine $\Delta x \Delta p_x \sim h$ par rapport aux variables x, p_x sont essentiellement plus grandes que ses valeurs dans d'autres domaines par rapport aux mêmes variables. Donc les calculs faits au sujet de cette expérience mentale représentent en réalité une appréciation sur la relation qui existe ici entre les dispersions de x et de p_x.

Les difficultés mentionnées en (1a) et liées au passage de la mécanique quantique à la mécanique classique ($h \to 0$ ou $m \to \infty$) peuvent être écartées en partant du nouveau point de vue sur la mécanique

quantique. Pour le montrer nous considérerons plus en détail le cas où $h \to 0$, en nous arrêtant séparément sur ses côtés physique et mathématique, et en commençant par le premier.

D'après l'idée de base de ce travail, si l'énergie du corpuscule est relativement élevée (h relativement petit), l'effet des fluctuations des constituants AS du champ et des formations Φ pourrait être négligé (alors la différence entre deux formations voisines Φ_k et Φ_{k+1} devient insignifiante). L'effet du champ sur le corpuscule pourrait de plus en plus exactement être présenté comme un effet d'un champ continu sur un point matériel, donc le mouvement du corpuscule pourrait de plus en plus exactement être décrit par la mécanique classique. Les coordonnées et la vitesse du corpuscule μ qui existent en chaque moment indépendamment de la valeur de h, conserveront, évidemment, leur existence aussi pour $h \to 0$. De même la trajectoire du corpuscule qui, en cas de mouvement quantique existe en chaque moment sans posséder les qualités d'une trajectoire lisse, s'approche de la trajectoire classique pour h relativement petit et tend vers elle simultanément avec $h \to 0$. De cette façon l'image quantique du mouvement passe continuellement à l'image classique pour $h \to 0$.

Voyons maintenant le côté mathématique de la question en considérant, pour fixer l'idée, le mouvement lié au corpuscule μ sur OX autour de l'origine 0. Admettons que l'énergie de μ est de l'ordre de E, quand son mouvement classique reste à l'intérieur d'un certain intervalle $(-x_0, x_0)$. Dans le cas quantique la distribution des positions de μ est donnée par la fonction $w(x)$ déterminée par l'équation de probabilité et valable dans tout le domaine $(-\infty \leqslant x \leqslant \infty)$. Mais pour h relativement petit, quand la différence entre deux états stationnaires voisins A_n, A_{n+1} devient négligeable (alors les notions d'état stationnaire et d'état non-stationnaire cessent en réalité d'être distinctes), les considérations données en [2] pour fonder l'équation de probabilité dans tout le domaine $(-\infty \leqslant x \leqslant \infty)$ cessent d'être valables, c'est-à-dire l'équation de probabilité cesse d'avoir le sens d'un appareil mathématique qui correspond à la distribution probabiliste des positions et des vitesses du corpuscule et qui décrit exactement cette distribution dans tout le domaine $(-\infty \leqslant x \leqslant \infty)$. Mais dans le domaine $(-x_0, x_0)$ le mouvement de μ peut être approximativement décrit par la mécanique classique et en même temps la notion de probabilité « classique » y conserve son sens. Alors l'équation (30) et l'équation (32) qui s'en suit à l'aide de la substitution (31), ne perdront pas leur sens dans le domaine limité $(-x_0, x_0)$ où les mouvements quantique et classique ne se distinguent pas essentiellement. A cause de cela la fonction S liée avec Ψ par la substitution (31) sera sans singularités dans un certain domaine $(-x_0', x_0')$ contenu entièrement dans le domaine $(-x_0, x_0)$, et le membre $i\hbar\Delta S/2m$ dans l'équation (32) sera petit par rapport au premier terme $[S]$ en même temps que $\hbar$. On aura alors le droit de négliger dans le développement de S les puissances élevées de $\hbar$, et la fonction $S = S_0 + i\hbar S_1$ déterminera la fonction $\Psi = \exp(iS/\hbar)$. Cette dernière donnera l'expression $|\Psi|^2$ qui peut être égalée à $1/v$, comme cela a été fait en [2]. Il est bien clair que ces considérations peuvent être transportées dans le cas général de deux et de trois dimensions (et de même pour le cas de mouvement non lié).

Le cas d'un corpuscule de grande masse ne représente pas non plus ici de difficultés, puisque si la masse est grande, l'effet des fluctuations dans le champ devient négligeable et le mouvement du corpuscule tend vers le mouvement classique. Le côté mathématique de la question n'apporte rien de nouveau, puisque le passage $m \to \infty$ est essentiellement équivalent au passage $h \to 0$. On peut voir cela facilement sur l'exemple considéré de l'oscillateur harmonique, en utilisant la formule (33).

Nous avons ainsi montré que grâce au sens nouveau donné à la mécanique quantique on peut écarter la difficulté formulée en (1*a*) et liée au passage limite de la mécanique quantique à la mécanique classique. Il est facile de voir que l'objection d'Einstein (1*b*) reçoit ici une réponse immédiate, puisque nous avons admis que l'électron peut être localisé dans l'espace-temps. D'une manière analogue on peut aussi écarter la difficulté (1*c*). En effet, soit le corpuscule dans un état stationnaire A_n d'énergie E_n. D'après le sens probabiliste que nous avons mis dans la notion d'état stationnaire, E_n a le sens d'une énergie moyenne pendant un certain temps fini T. Mais à cause des fluctuations dans le champ il y a toujours une probabilité pour qu'une énergie plus grande soit communiquée au corpuscule et pour qu'elle aille (quoique pendant un temps Δt très petit, $\Delta t \ll T$) à un endroit d'une coordonnée $|x|$, telle que $U(x) \gg E_n$. Naturellement plus grand sera $|x|$, plus rarement se réalisera un tel état, et la probabilité correspondante $|\Psi|^2$ sera très petite, comme il est indiqué par la théorie.

Le problème qui reste toujours ouvert est celui de la dynamique intérieure du champ (le subvac) et de sa structure qui ne permet pas d'appliquer l'électrodynamique classique en cas d'énergies relativement basses et qui provoque l'apparition dans le champ des formations conduisant à la quantification connue (sans rayonnement) des paramètres déterminant le mouvement du corpuscule. Mais ce n'est qu'une nouvelle grande question posée devant la physique.

Manuscrit reçu le 9 septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DATZEFF (A. B.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 949.
[2] DATZEFF (A. B.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 201.
[3] HEISENBERG (W.), Die physikalischen Prinzipien der Quanten-theorie, 1932.
[4] DE BROGLIE (L.), Introduction à l'étude de la mécanique ondulatoire, Paris, Hermann, 1930.
[5] BOHR (N.) et ROSENFELD (L.), *Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math. fysiske Meddelelser*, 1933, **XII**, 8.
[6] DE BROGLIE (L.), La théorie de la mesure en mécanique ondulatoire, Paris, Gauthier-Villars, 1957.
[7] SCHIFF (L. I.), Quantum Mechanics. Sec Edition, 1955. New York-Toronto-London.
[8] MASLOV (V. P.), *Ou. Math. N.*, 1959, **XIV**, 4; 1960, **XV**, 1.

ERRATUM

Dans l'article de M. le Professeur A. B. DATZEFF, *J. Physique Rad.*, janvier 1961, tome **22**, fasc. 1.

Page 36, équations (3), dernière équation,
lire Ψ *au lieu de* Φ

équation (4) et (6),
lire F *au lieu de* $\mathcal{F}$

équation (5), *lire* v_x *au lieu de* V_x

équation (8), au numérateur de la première fraction dx n'est pas sous le radical

équation (10), *lire* C *au lieu de* C_1
équation (11), *lire* p_x^2 *au lieu de* p_x^3

Page 37, équation (14), 2e équation, 2e membre.
lire ∂x^n *au lieu de* ∂x^o

1re colonne, dernière ligne et 2e colonne 1re ligne
lire l *au lieu de* 1

équation (16), au 2e membre, au dénominateur
lire V *au lieu de* U

au 3e membre,
lire $\mathbf{p}\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ *au lieu de* $P\mathrm{d}l$

équation (16′), au 2e membre
lire $\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ *au lieu de* $\mathrm{d}\boldsymbol{\tau}$

Page 38, 2e colonne, 1re ligne
lire q_k *au lieu de* b_k

Page 39, dernière ligne
lire v *au lieu de* U

Dans l'article de Mme J. WINOGRADSKI, *J. Physique Rad.*, Décembre 1960, **21**, 835 :

Page 839, note ajoutée aux épreuves :
au lieu de [2] *lire* [12]

Page 840, ligne précédant l'équation (3.14) :
au lieu de $\overset{*}{\gamma}{}^k = \gamma^k$ *lire* $\overset{+}{\gamma}{}^k = \gamma^k$

Dans la lettre de M. J. P. DEUTSCH et P. LIPNIK, *J. Physique Rad.*, novembre 1961, **21**, 806.

Page 807, dans le tableau 2, colonne e %,
au lieu de — 0,02 ± 0,12
lire — 0,12 ± 0,12.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTAT ACTUEL DU PROBLÈME DE L'EXCITON

Conférence faite à la Société Française de Physique le 25 juin 1960

Par M. BALKANSKI,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — Revue critique des idées générales sur le problème de l'exciton et de leur évolution récente. L'attention est plus spécialement portée sur le cas des semiconducteurs du type CdS, Si et Ge.

Abstract. — Critical review of the general ideas on excitons and their recent evolution. Special attention is given on the case of semiconductors of the CdS, Si and Ge type.

Depuis un certain nombre d'années le problème de l'exciton a suscité un grand intérêt dans le domaine de la Physique du Solide, justifié d'abord par sa généralité et aussi par le nombre important de phénomènes que l'on peut lui rattacher. Il fut un temps où presque toutes les fois que l'on avait des expériences difficiles à interpréter, on y mêlait l'exciton. De sorte qu'actuellement la littérature concernant ce problème est fort abondante et il convient d'être très critique à l'examen de ces résultats.

La notion d'exciton évoquée pour la première fois dans l'interprétation de l'interaction du champ de rayonnement avec un solide parfait, a traversé tout le domaine de la Physique du Solide où elle sert de support à l'interprétation de certains des phénomènes les plus fondamentaux. Ensuite elle est passée en chimie organique dans l'interprétation des transitions optiques dans la naphtalène, antracène, phénantrène et substances analogues. Cette notion envahit maintenant la biologie et la biophysique avec l'espoir d'être utile dans l'interprétation de la vision et du transfert du flux nerveux.

Depuis le premier travail de Frenkel [1] en 1931, un nombre important de publications théoriques parut à ce sujet. Ces publications pourraient être classées en deux groupes majeurs : d'une part, les théories dans le cadre de la liaison faible où souvent on utilise le formalisme de la masse effective et d'autre part, les théories se rattachant à l'approximation de la liaison forte, où seul un très petit groupe d'atomes dans le réseau est considéré.

Étant donné que l'exciton est essentiellement un problème d'interaction où l'on considère une paire électron-trou liés et par ce fait formant une particule neutre, on a été tenté, dans une représentation naïve, de l'assimiler à un atome d'hydrogène. Le noyau serait ici représenté par le trou et l'électron graviterait autour sur des orbites évidemment infiniment plus larges que dans le cas de l'hydrogène. Cette comparaison ne saurait être que purement formelle et ne permet de fixer les idées que dans une approximation très grossière. Ce sur quoi il convient d'insister, c'est qu'effectivement l'exciton représente l'ensemble de deux particules, initialement libres ou qui auraient pu devenir libres. Les porteurs de charge, de signes opposés, qui constituent l'exciton, par le fait de leur forte interaction, perdent toutes caractéristiques individuelles. De ce fait, on peut considérer la création d'excitons, soit comme la réunion, en vertu de leur attraction coulombienne, de deux particules, l'él ctron et le trou, appartenant chacune respectivement à la bande de conduction et à la bande de valence, soit comme une excitation élémentaire pour laquelle un apport extérieur d'énergie, un photon, est absorbé par le réseau pour élever un électron de son état fondamental dans la bande de valence vers un état excité situé du point de vue énergie très près de la bande de conduction. Ces deux points de vue nous rapprochent d'ailleurs des deux approximations dans lesquelles est traité le problème de l'exciton. La première se rapporterait à l'approximation de la masse effective pour laquelle les caractéristiques des porteurs provenant respectivement de la bande de valence ou de la bande de conduction se trouvent jouer un rôle essentiel, alors que la deuxième, qui se préoccupe essentiellement de l'état fondamental et de la possibilité de transitions vers les états excités, est plus souvent considérée dans l'approximation de la liaison forte.

L'applicabilité de ces deux conceptions couvre d'ailleurs des substances dont la nature est bien distincte : l'approximation de la liaison faible est justifiable essentiellement pour les semiconducteurs pour lesquels la théorie des bandes ne souffre aucune restriction. Dans ce cas, l'état initial est bien représenté

par des états formant la bande de valence et la bande de conduction respectivement. Dans l'approximation à un électron, lorsque l'électron est élevé vers des états excités, le trou restant dans la bande de valence se trouve libre, chargé positivement, doué d'une mobilité et caractérisé par des paramètres de masse effective. Il en est de même pour l'électron se trouvant dans la bande de conduction. La théorie de l'exciton dans ce cas concerne l'interaction de ces deux états et constitue dans ce sens un des problèmes fondamentaux dans la physique des semiconducteurs. Le formalisme de la théorie de la masse effective est évident ici et l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_e} - \frac{\hbar^2}{2m_t}\Delta_{r_t} - \frac{e^2}{\varepsilon(r_e - r_t)}.$$

On écrit l'équation de Schrödinger à laquelle satisfait le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ de l'exciton, après changement adéquat de variable. On cherche ensuite la relation de dispersion pour la liaison exciton en traitant le terme $\boldsymbol{k}.\nabla_r$ comme une perturbation. Les valeurs propres des énergies rappellent celles de l'atome de l'hydrogène, don. les fonctions propres correspondantes sont hydrogénoïdes. L'approximation de la masse effective est valable si le potentiel d'interaction varie peu sur une distance de l'ordre des dimensions de la cellule élémentaire : c'est-à-dire, si les dimensions de l'exciton sont grandes par rapport à la constante du réseau.

Quant à l'approximation de la liaison forte elle concerne plutôt des substances pour lesquelles la notion de bandes d'énergie n'est pas tout à fait évidente ou du moins où la densité de porteurs libres est très faible, ce sont les diélectriques, les cristaux ioniques, les cristaux moléculaires et les substances organiques.

A l'état initial tous les atomes du corps considéré se trouvent dans leur état fondamental et le cristal est un parfait diélectrique. Les excitons élémentaires de ce cristal sont des états dans lequel un atome à la position $\boldsymbol{R}$ est excité et tous les autres atomes sont dans l'état fondamental. Les interactions entre les atomes font en sorte que les excitations élémentaires ne puissent pas être des fonctions d'onde souhaitables de l'état excité d'ordre zéro. Au lieu de cela les fonctions d'onde de l'état excité d'ordre zéro sont des combinaisons linéaires des excitations élémentaires choisies, de telle sorte que les fonctions d'onde résultantes aient la symétrie de translation.

La notion de l'exciton dans ce cas peut être introduite en terme d'onde d'excitation et nous voyons que l'exciton se trouve être une propriété de l'ensemble du cristal. Sa propagation devient évidente du fait de la symétrie du réseau. Nous touchons ici un des aspects les plus importants de la théorie de l'exciton, c'est sa propagation à travers le cristal parfait. Il devient par ce fait un véhicule d'énergie. Le photon absorbé pour la création d'un exciton cède son énergie à l'état excité qui se propage à travers le cristal jusqu'à ce que l'exciton soit dissocié en ses constituants, les porteurs libres : l'électron et le trou. L'énergie du photon incident se trouve ainsi transportée de l'endroit où l'exciton est créé jusqu'à l'endroit où il se dissocie.

La durée de vie propre de l'exciton étant relativement courte ce transfert d'énergie se conçoit si l'on admet que l'exciton reste couplé avec le champ de rayonnement, c'est-à-dire l'exciton retombant à l'état fondamental émet un photon virtuel qui peut être de nouveau absorbé par le réseau et créer un nouvel état exciton et ainsi de suite [2]. Ce processus se rapproche beaucoup de celui que Barrat [3] a envisagé pour traiter la diffusion multiple dans le cas des gaz. La notion de l'exciton ne serait conservée évidemment que dans le cas où l'on aurait affaire à une diffusion multiple cohérente. L'état d'un atome A après l'absorption d'un photon est décrit par la fonction d'onde $\psi_A(t)$. Si ce photon est maintenant émis et réabsorbé par un atome B, la forme que prend la fonction d'onde $\psi_B(t)$ peut être telle que les coefficients du développement C_i' soient déterminés en grandeur et en signe par les coefficients C_i du premier atome, on dit dans ce cas, que la diffusion est cohérente. Dans le cas où les C_i' et C_i du premier et du deuxième atome ont des grandeurs et des phases égales, on peut dire que les atomes échangent leurs fonctions d'onde, dans ce cas les notions de diffusion multiple cohérente et celles de la propagation de l'exciton se recouvrent complètement.

L'onde d'excitation (de l'atome initial) peut donc se propager aussi bien par simple échange de fonctions d'onde entre proches voisins dans le réseau (Frenkel) que par de multiples émissions et réabsorptions internes (diffusion multiple).

Hopffield [4] a reformulé récemment les propriétés optiques de l'exciton d'une manière plus rigoureuse en utilisant le formalisme de l'électrodynamique quantique. Il s'est intéressé au problème de la dégradation radiative de l'exciton qui confèrerait une durée de vie finie à l'exciton et éclairerait le mécanisme de l'absorption de la lumière par les solides.

On constate facilement que les excitons concernant les propriétés optiques sont ceux dont le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ est dans le domaine des vecteurs d'ondes optiques, c'est-à-dire les excitons qui sont couplés aux photons ayant à peu près la même énergie que les excitons. On montre ensuite qu'il n'y a pas de transitions réelles dans le système d'excitons et que par conséquent l'énergie oscille entre l'exciton et le photon.

L'impossibilité de dégradation réelle d'un exciton par l'émission d'un photon est reliée au fait que l'on prend les mêmes conditions limites pour le champ de rayonnement que pour le cristal. Un cristal fini pris dans une boîte infinie contenant le champ de rayonnement a une durée de vie d'exciton finie. L'exciton se dégrade dans ces conditions en émettant un photon. Pour des grands cristaux l'énergie d'excitation est divisée entre l'exciton et les photons internes. La dégradation a lieu lorsque le photon passe les limites du cristal. On comprend que dans des cristaux infiniment grands l'exciton aurait une durée de vie infinie et se propagerait avec une grande vitesse, comparable à celle de la lumière. La longueur de diffusion de l'exciton est donc de l'ordre de grandeur des dimensions du cristal.

Comme nous venons de voir, la dégradation radiative ne donne pas lieu à des transitions réelles. D'autre part, la résonance de fluorescence ne peut pas non plus fournir un mécanisme valable pour l'absorption de la lumière par les états excitons. Il résulte donc que le processus fondamental d'absorption ne peut pas être considéré comme : photon $\rightarrow$ exciton, mais plutôt comme : photon $\rightarrow$ exciton (état intermédiaire) — états finaux absorbant l'énergie.

Ainsi le faisceau lumineux en passant par le cristal cède une certaine quantité d'énergie au cristal. L'énergie

absorbée n'est pas accumulée dans les états excitons (ces excitons qui sont couplés avec les faisceaux incidents) mais cette énergie est emmagasinée dans des états du cristal, qui à travers leur couplage avec les excitons leur confèrent une durée de vie finie.

C'est l'atténuation du couplage de l'énergie d'exciton qui produit l'absorption optique plutôt que le couplage exciton-photon qui conserve l'énergie. Ainsi les processus d'absorption directe doivent être des processus de second ordre du point de vue de la théorie des perturbations. Étant donné que dans le traitement par la théorie des champs de ce problème, on ne sépare pas l'exciton de son photon l'absorption optique fondamentale se trouve être la dispersion de ces états mixtes. En vertu des propriétés de ces états mixtes exciton-photon, on arrive à la définition d'une constante diélectrique complexe.

Philippe Nozières entreprend actuellement la formulation générale du problème de l'exciton dans le cadre de la théorie des champs, ce travail constituant une contribution importante sera achevé prochainement.

Tournons-nous plutôt vers des aspects plus aisément discutables de l'exciton et considérons ses manifestations expérimentales. Étant donné que nous considérons que lors de l'absorption optique l'énergie cédée au cristal n'est pas celle utilisée à la création directe des excitons, mais que à l'intérieur du cristal la lumière est fortement mélangée aux excitons produisant un mode de propagation de photon-exciton couplés, le caractère phy ique qui permettrait la démonstration la plus complète de l'existence de l'exciton, c'est sa diffusion à travers le cristal.

L'absorption optique fondamentale qui détermine une durée de vie finie de l'exciton est alors due à l'interaction de l'exciton avec les vibrations du réseau pour créer d'autres états excités qui ne sont pas directement disponibles pour des transitions optiques.

La constatation d'une absorption optique sous forme de raies ou bandes très étroites ne serait donc pas suffisante pour confirmer cette théorie. C'est cependant sur ce point que l'on a le plus de données expérimentales et qui se trouve être le plus sérieusement étudié.

La démonstration de la diffusion des excitons a cependant été tentée [5] dans le cas du CdS et l'on a bien l'impression qu'elle existe réellement. Si l'on irradie un cristal en un point et que l'on mesure la photoconductivité à une certaine distance de l'endroit où le faisceaux lumineux touche le cristal, on observe un courant qui pourrait être dû à la dissociation de l'exciton après diffusion. Le fait que les distances pour lesquelles on observe le photocourant soient beaucoup plus grandes que la longueur de diffusion des porteurs libres : électrons ou trous d'une part et d'autre part, que ce transfert d'énergie a les caractéristiques d'un transfert par l'intermédiaire d'une particule neutre, fait penser à l'exciton. Les expériences permettent de déterminer une longueur de diffusion de plusieurs millimètres, ordre de grandeur que l'on pouvait attendre de la théorie. Il y a cependant quelques difficultés à l'interprétation de ces résultats. L'observation n'est pas directe : on est obligé de passer par l'intermédiaire de la photoconductivité, c'est-à-dire de faire des hypothèses sur la dissociation des excitons. Dans ce cas, on néglige les paramètres dynamiques concernant les porteurs libres en supposant que les processus dominants sont ceux concernant l'exciton, mais ceci n'est pas tout à fait évident. En tout cas, il serait souhaitable de séparer l'exciton de tout phénomène secondaire afin de pouvoir étudier ses caractéristiques avec plus d'assurance. Il faudrait pouvoir appliquer une force sur l'exciton pour orienter son déplacement sur une direction préférentielle en appliquant, par exemple, une tension mécanique sur le cristal suivant un axe déterminé. Dans un champ magnétique très inhomogène aussi on peut s'attendre à des effets de second ordre qui peuvent apporter une contribution importante à la connaissance de ce problème. Une étude tout à fait remarquable sur le mouvement des exitons vient d'être publiée J.-J. Hopfield et D.-G. Thomas, *Phys. Rev. Letters*, Décembre 1960, **5**, 505.

Quant aux spectres d'exciton ils ont fait l'objet de très nombreuses études et de certains abus d'interprétation aussi. La principale difficulté ici est de distinguer les raies d'absorption dues aux excitons de celles dues aux impuretés. D'une façon générale, les niveaux d'impuretés sont plus profonds et ceux des excitons se trouvent plus près de la limite d'absorption. Les raies d'excitons doivent donc apparaître au voisinage immédiat de la limite d'absorption.

D'autre part, les raies d'exciton doivent être très intenses si la transition est permise. Les coefficients d'absorption sont de l'ordre de grandeur de ceux pour les transitions interbandes alors que celles des impuretés sont de plusieurs ordres de grandeur plus petits.

Enfin dans de très rares cas, on peut justifier l'obtention d'une série hydrogénoïde de raies, l'intensité des raies doit décroître rapidement avec le nombre quantique principal n, en gros comme $1/n^3$.

Toutes les fois que l'on voit sur un cliché une dizaine de raies d'égale intensité, il convient d'être très critique quant à l'interprétation d'un tel résultat. La plupart des spectres de séries hydrogénoïdes contenant un grand nombre de raies attribuées aux excitons n'ont certainement rien à voir avec ce problème.

Un des travaux les plus sérieux concernant le spectre d'absorption dû aux excitons est celui que Thomas et Hopfield [6] ont fait aux Bell Telephone Laboratories. Ces auteurs ont étudié le spectre d'absorption au voisinage immédiat de la limite d'absorption dans le cas du CdS. Ils ont trouvé par des mesures de réflexion deux raies attribuées aux états $n = 1$ et $n = 2$ de l'exciton formé à partir de la bande supérieure de valence. Ensuite deux autres raies permises seulement en lumière parallèle appartenant aux états $n = 1$ et $n = 2$ des excitons formés à partir de la bande de valence inférieure. Une autre raie large est observée, cette raie est due à des transitions à partir de la bande la plus profonde de la bande de valence. En admettant que l'énergie de liaison soit la même pour ces trois excitons, on détermine à partir de ces mesures la séparation respective des différentes bandes de valence.

Dans le silicium et le germanium les résultats sont encore plus nets. MacFarlane [7] et ses collaborateurs ont observé des limites d'absorption précédant l'absorption due aux transitions indirectes dont la relation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie correspond exactement à ce que l'on peut attendre pour des états liés par l'interaction coulombienne, c'est-à-dire la variation d'énergie est en $(\Delta E)^{3/2}$. Dans ce cas, il ne s'agit pas de raies d'absorption, mais d'un palier correspondant à un début d'absorption. Ceci est dû au fait que les transitions ne sont pas vers un état

bien défini, mais vers un continuum, étant donné que ces transitions font intervenir des phonons qui permettent aux excitons d'avoir toute une série de vecteurs d'onde. De ces résultats les auteurs ont déduit une énergie de liaison des excitons dans le silicium de l'ordre de 0.010 eV. D'autre part, on observe un état excité qui se trouve à 0.0055 eV au-dessus de l'état fondamental de l'exciton. En comparant le contour de la limite d'absorption due aux excitons à une fonction de distribution gaussienne, on déduit d'après la largeur à mi-hauteur, la durée de vie de l'exciton τ. Dans le silicium, elle est de l'ordre de 3.10^{-12} s à une température < 100 °K qui correspond approximativement à l'énergie de liaison de l'exciton. Au-dessus de cette température la durée de vie diminue comme $T^{-3/2}$. Dans le cas du germanium on a une situation analogue. L'énergie de liaison de l'exciton indirect est 0.0027 eV. On observe aussi un état excité situé à 0.0010 eV au-dessus de l'état fondamental. La durée de vie des excitons dans le germanium est $1{,}5 \times 10^{-11}$ s.

Lorsqu'on étudie les transitions directes dans le germanium on voit qu'à basse température la limite d'absorption est précédée du pic très étroit attribué à la production directe d'excitons à $\boldsymbol{k} = 0$ par l'absorption d'un photon. L'énergie de liaison de l'exciton directe est 0.0011 eV.

Haynes [8] avait indiqué que la recombinaison directe dans ces semiconducteurs se fait par l'intermédiaire de l'exciton. C'est-à-dire l'électron et le trou libres, avant de se recombiner, forment d'abord un état lié : l'exciton, qui se recombine en émettant un photon. De très belles expériences de la recombinaison radiative par l'intermédiaire de l'exciton sont actuellement faites par Parodi [9] au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure. Parodi a, en plus, étudié l'effet Zeeman sur les spectres de recombinaison dû à l'exciton.

Depuis quelques années B. Lax [10] et son groupe à Lincoln Laboratory ont entrepris une étude très intéressante sur les transitions optiques dans un semi-conducteur soumis à des champs magnétiques importants. Les porteurs libres de la bande de conduction aussi bien que ceux de la bande de valence qui constituent des continuum, forment dans un champ magnétique des niveaux quantifiés ; ils forment des niveaux Landau. L'équipe de Lax aussi bien que celle de Burstein [11] ont observé les transitions optiques entre ces niveaux quantifiés. L'absorption au lieu de représenter un continuum donne lieu à une série de maxima équidistants. La position énergétique de ces maxima tracés en fonction de H représente des droites qui convergent toutes vers un point extrapolé pour $H = 0$. On obtient ainsi la séparation des deux bandes avec une très grande précision. Outre ces phénomènes dus aux porteurs libres, on observe deux bandes qui ont une dépendance quadratique en fonction du H. Les maxima d'absorption dus aux excitons persistent même à $H = 0$ alors que ceux dus aux porteurs libres n'apparaissent qu'à partir de 15 000 gauss. L'énergie de liaison de l'état fondamental de l'exciton dans le germanium est à 1,5 °K est 00025 eV, qui est en assez bon accord avec la valeur obtenue théoriquement si l'on considère que l'état fondamental est un état s dont l'énergie est donnée par :

$$E_n = \frac{13.6\ \mu^*}{\varkappa^2\, n^2\, m_0}.$$

$\varkappa = 16$ et la masse réduite effective $\mu^* = 0.031\ m_0$. Mais MacFarlane obtenait 0.0011 eV dans le cas de la transition directe dans le germanium. De la largeur de bande, on obtient une durée de vie $\tau \sim 4.10^{-12}$ s.

L'exciton indirect formé avec l'émission d'un phonon longitudinal acoustique a été observé ici aussi sous forme de paliers qui ont une dépendance quadratique en fonction du H. La structure fine de l'exciton indirect a été résolue et on montre que l'état fondamental est séparé en deux états. Cette séparation de l'état fondamental de l'exciton est due à la nature complexe de la bande de valence dégénérée et de la bande de conduction elliptique. Les deux niveaux ont les énergies de liaison 0.0021 et 0.0032 eV respectivement. L'effet du H a été étudié tout récemment [12] et l'on constate qu'en plus du déplacement quadratique en fonction du H de ces deux niveaux, une structure fine de Zeeman se superpose de sorte qu'à chacun des états fondamentaux s'ajoutent quatre sous-niveaux Zeeman.

L'interprétation de ces niveaux est basée sur l'hamiltonien de spin dérivé des propriétés de symétrie des bandes d'exciton. Cet hamiltonien est une combinaison linéaire des invariantes D_{3d} construits par le moment angulaire du trou $\boldsymbol{J}(J = 3/2)$, le spin de l'électron $\boldsymbol{S}(S = 1/2)$ et le champ magnétique $\boldsymbol{H}$. La combinaison qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux est :

$$\mathcal{H} = D(J_z^2 - J^2/3) - g_h\, \beta\, \boldsymbol{J}.\boldsymbol{H} + g_e\, \beta\, \boldsymbol{S}\ \boldsymbol{H} + \mathrm{CH}^2.$$

Le premier membre représente la séparation des niveaux dans le champ cristallin à $H = 0$, l'axe des z étant suivant une direction trigonale. Le second et le troisième membres représentent les énergies Zeeman de l'électron et du trou respectivement, le quatrième membre est la contribution diamagnétique isotropique.

Le premier membre donne une matrice de 4×4. L'effet du H est de séparer chacun des deux niveaux à $H = 0$, en quatre niveaux pour des champs élevés. La comparaison avec l'expérience donne $g_h \sim 1{,}6 \sim g_e$.

Tout récemment McLean et Loudon [13] ont calculé les énergies des excitons directs dans le germanium et les excitons indirects dans le germanium et le silicium dans l'approximation de la masse effective par des techniques variationnelles. Les résultats concernant l'état fondamental de l'exciton direct sont en assez bon accord avec les données de l'expérience si l'on considère les difficultés expérimentales et que dans les mesures des deux groupes, il y a des erreurs dont on connaît les origines.

Pour les transitions indirectes par contre, bien qu'il y ait un bon accord entre la valeur calculée pour l'énergie de l'état fondamental, on se trouve en complet désaccord entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne la séparation des deux niveaux. La théorie prévoit une valeur beaucoup plus petite, presque la moitié de celle mesurée expérimentalement.

Si le deuxième niveau était un état excité, cette remarque nous permettrait de prévoir une plus grande exactitude sur l'énergie de l'état excité, l'orbite étant plus large, on observe le contraire. Ceci est un argument en faveur de l'hypothèse de Lax sur ces états en considérant qu'un lèvement de dégénérescence permet la séparation de deux niveaux fondamentaux.

Le rayon de l'exciton indirect est bien inférieur à celui de l'exciton direct, le fait que l'électron et le trou soient plus près l'un de l'autre, fait que l'approximation

de la masse effective perd de sa validité. Pour cette raison on doit s'attendre à de meilleurs résultats théoriques pour l'exciton direct que pour l'exciton indirect. C'est bien ce que l'on observe effectivement, les valeurs de l'énergie calculées pour l'exciton direct sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Autant du point de vue théorique que du point de vue des résultats déjà obtenus, on peut conclure que les recherches concernant le problème de l'exciton ne sont qu'à leur début et que l'on peut s'attendre, dans les années à venir à des travaux encore plus significatifs dans ce domaine.

Manuscrit reçu le 5 juillet 1960.

BIBLIOGRAPHIE

Une mise au point a été récemment donnée au *Journal de Physique et Radium*, 1958, **19**, 170, où l'on peut trouver les références antérieures.

[1] Frenkel (J.), *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1276.
[2] Balkanski (M.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 179.
[3] Barrat (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 541.
[4] Hopfield (J. J.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1555.
[5] Balkanski (M.) et Waldron (R. D.), *Phys. Rev.* 1958, **112**, 123.
[6] Thomas (D. G.) et Hopfield (J. J.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 573.
[7] MacFarlane (G. G.), McLean (T. P.), Quarrington (J. E.) et Roberts (V.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 388.
[8] Haynes (J. R.), Lax (M.) et Flood (W. F.), *J. Phys Chem. Solids*, 1959, **8**, 392.
[9] Benoit a la Guillaume (C.) et Parodi (O.), *J. Electronics and Control*, 1959, **6**, 356.
[10] Zwerdling (S.), Roth (L.) et Lax (B.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 397.
[11] Burstein (E.), Picus (G.), Wellis (R. F.) et Blett (F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 305.
[12] Button (K. J.), Roth (L. M.), Kleiner (W. H.), Zwerdling (S.) et Lax (B.), *Phys. Rev.*, Letters, 1959, **2**, 161.
[13] McLean (T. P.) et Loudon (R.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **13**, 1.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 22, FÉVRIER 1961, PAGE 117.

LETTRES A LA RÉDACTION

FORMULE EMPIRIQUE D'INTERPOLATION POUR LA PRODUCTION DE RAYONS δ PAR DES ÉLECTRONS

Par H. Tellez-Plasencia,

Chargée de Recherches au C. N. R. S.
Institut National de Recherche, Chimie Appliquée (*),

Les électrons secondaires arrachés par le passage d'une particule chargée à travers la matière, reçoivent le nom de rayons δ lorsqu'ils le sont avec une énergie suffisante pour que leur parcours soit décelable sous la forme d'un embranchement issu de celui de la particule primaire. Les observations sont plus nombreuses pour le cas où celle-ci est un nucléon lourd que pour celui où elle-même est un électron. Ce dernier cas est toutefois important en photographie et en biologie. On a convenu d'appeler primaire l'électron dont le parcours est le plus long, et secondaire l'autre.

Rutherford [1] a établi le rapport suivant entre le nombre N d'électrons expulsés avec une énergie comprise entre w et $w + \mathrm{d}w$, par une particule de charge z et de vitesse β (en unités c) par unité de longueur x de son parcours :

$$\frac{\mathrm{d}^2 N}{\mathrm{d}x\,\mathrm{d}w} = \frac{2\pi Ne^4 z^2}{mc^2 \beta^2 w^2}. \qquad (1)$$

Cette expression a été modifiée et améliorée par plusieurs auteurs : Demers [2] développe et discute des formules proposées dans le domaine de l'ionographie Dans ce domaine, on compte généralement les rayons δ observables, ceux dont les parcours ont une certaine longueur. Dans le cas général, et pour des électrons se mouvant à des vitesses relativistes, on fait appel généralement à la formule de Bethe [3] et Möller [4].

Toutes ces formules peuvent être ramenées à celle [1] de Rutherford, multipliée par un facteur de la forme

$$f(\beta w). \qquad (2)$$

Ce facteur, généralement compliqué, rend les calculs assez laborieux, hors de rapport, souvent, avec l'importance relative des effets des rayons δ, comparée à celle des électrons primaires. C'est pourquoi il est intéressant de pouvoir disposer d'une formule d'interpolation relativement simple.

En partant de la formule de Bethe, Lea [5] a calculé une table qui permet de déduire le nombre N/ρ d'électrons secondaires δ ayant une énergie égale ou supérieure à W (en keV), produits par micron de parcours d'un électron primaire d'énergie E (également en keV) dans un milieu homogène de densité ρ.

On simplifie la représentation graphique de la table de Lea en prenant, d'abord des coordonnées logarithmiques, et en dessinant les ordonnées, $\log_{10} N/\rho$ en fonction des valeurs relatives des énergies des électrons secondaires par rapport à celles des primaires, $\log_{10} W/E$. Dans ces conditions on obtient (*fig.* 1) pour chaque valeur de E une courbe ayant l'allure d'un arc d'hyperbole ; toutes les courbes correspondant à des valeurs variables de E sont à peu près parallèles,

(*) 12, quai Henri-IV, Paris (4e).

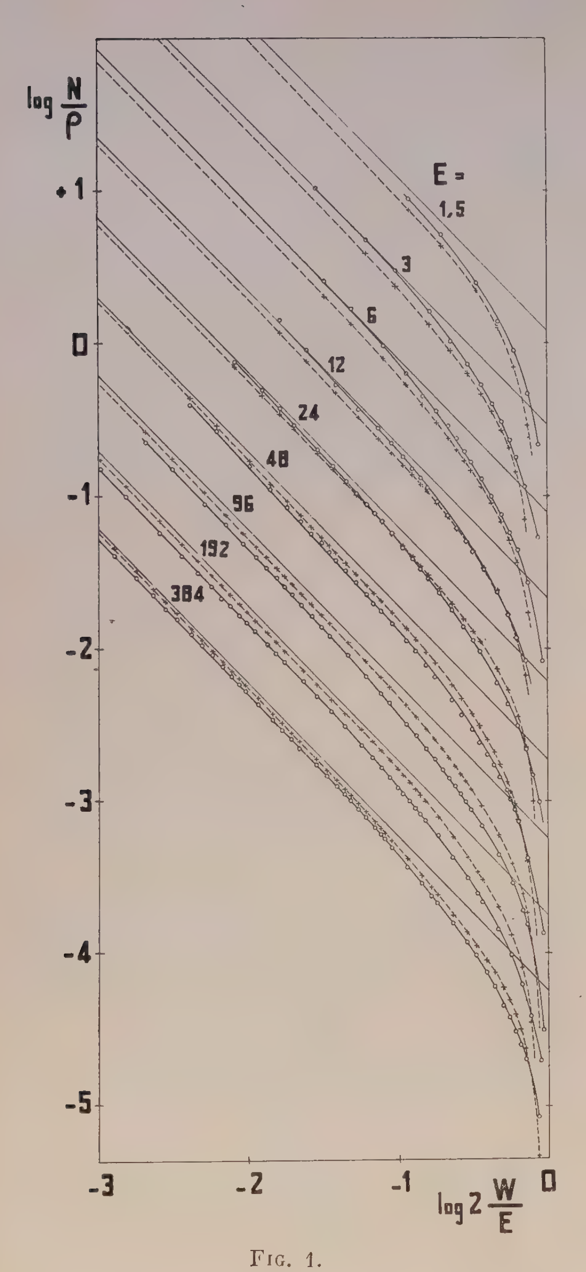


Fig. 1.

c'est-à-dire, qu'elles semblent superposables par un simple déplacement vertical.

Elles ont toutes une asymptote verticale commune, correspondant à $W/E = 0{,}5$, c'est-à-dire, au cas de l'équipartition de l'énergie entre deux électrons d'énergies égales à 0,5 E. En prenant donc pour abscisse

$$X = \log 2W/E \tag{2}$$

on placera l'origine des abscisses sur l'asymptote verticale.

Les autres asymptotes, obliques, sensiblement parallèles, coupent l'axe des Y à des points dont la hauteur A est une fonction de l'énergie primaire E.

L'équation des points A est

$$\left.\begin{aligned} A &= 0{,}52780 - 2{,}05716\,(\log E)^{0{,}88714} \\ \log(-A + 0{,}52780) &= 0{,}31327 + 0{,}88714 . \log(\log E) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

L'équation des asymptotes obliques est

$$R = A + BX. \tag{4}$$

Et la pente B, sensiblement la même pour toutes, a la valeur

$$B = -1{,}01316. \tag{5}$$

L'équation de la courbe, en partant des valeurs de Lea, est aisée à calculer, grâce à une transformation simple : Par le point A d'intersection des deux asymptotes (*fig.* 2) AY et AN, nous traçons une ligne

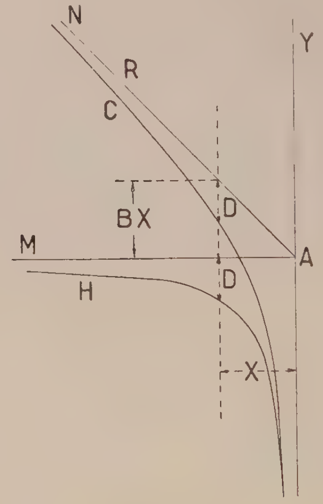


Fig. 2.

TABLEAU I

Valeurs de A et de n

E	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9
A	+ 0,4722	+ 0,0871	— 0,1813	— 0,3805	— 0,5392	— 0,7837	— 0,9694	— 1,1190	— 1,2441	— 1,3515	— 1,4456
n	0,10581	0,10414	0,10298	0,10209	0,10136	0,10023	0,09936	0,09866	0,09806	0,09755	0,09711
E	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90
A	— 1,5294	— 1,8477	— 2,0703	— 2,2434	— 2,3800	— 2,5972	— 2,7676	— 2,9001	— 3,0144	— 3,1129	— 3,1996
n	0,09671	0,09519	0,09412	0,09330	0,09264	0,09161	0,09081	0,09017	0,08963	0,08916	0,08875
E	100	150	200	250	300	400	500	600	700	800	900
A	— 3,2770	— 3,5727	— 3,7809	— 3,9415	— 4,0722	— 4,2774	— 4,4358	— 4,5648	— 4,6736	— 4,7675	— 4,8502
n	0,08839	0,08700	0,08602	0,08528	0,08467	0,08373	0,08300	0,08241	0,08191	0,08149	0,8112

horizontale AM. Pour chaque valeur de l'abscisse, nous traçons une ligne verticale, et sur cette ligne nous prenons la différence D entre la droite R et la courbe C ; nous rapportons ces différences sur la ligne horizontale AM, en leur conservant leur sens, et en réunissant tous les points ainsi définis on obtient une nouvelle courbe H : il est aisé de démontrer que si la courbe originale C est une hyperbole, sa transformée H en est une aussi, mais équilatérale, dont il est plus facile d'obtenir l'équation par rapport à ses asymptotes :

$$D = m + \frac{n}{X}. \tag{6}$$

Pour les courbes correspondant aux différentes valeurs de E, nous obtenons des valeurs de m positives ou négatives, mais toujours proches de zéro. Nous avons donc fait $m = 0$; on pourrait introduire m comme un terme supplémentaire dans A, pour éliminer les écarts entre les hyperboles et leurs asymptotes obliques, mais il nous a semblé inutile de compliquer la formule (3).

Quand à n, il a la forme

$$\left.\begin{array}{c} \log n = p + q \log E \\ \text{avec} \\ p = -0{,}97548 \\ q = -0{,}03907 \end{array}\right\}. \tag{7}$$

Les courbes définitives seront donc :

$$\log \frac{N}{\rho} = A + BX + \frac{n}{X}. \tag{8}$$

Le troisième terme est toujours négatif. On peut voir que les écarts sont acceptables sur la presque totalité de l'étendue des courbes : Ce n'est qu'aux faibles valeurs de X que la courbe calculée tend vers zéro plus rapidement que l'originale.

Dans le tableau I, nous donnons une série de valeurs de A, de n, en fonction de E.

Lettre reçue le 1er décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rutherford (E.), Chadwick (J.) et Ellis (C. D.), « Radiations from Radioactive Substances », Cambridge, 1930.
[2] Demers (P.), « Ionographie », Montréal, 1958, chap. XV.
[3] Bethe (H. A.), *Hand. Physk*, 1933, 24/1, 515.
[4] Moller (C.), *Ann. Physik*, 1932, **14**, 531.
[5] Lea (D. E.), « Actions of Radiations on Living Cells », Cambridge, 1956, p. 28.

ÉTUDE DU NIVEAU DE 11,2 MeV de ^{28}Si PAR DIFFUSION ET ABSORPTION RÉSONNANTES

Par A. Bussière de Nercy,
Laboratoire de Physique Nucléaire,
Faculté des Sciences, Orsay.

La diffusion résonnante des photons par le silicium a été étudiée avec le faisceau de photons de freinage produit par le Bétatron du Laboratoire de Synthèse Atomique à Ivry.

Le dispositif expérimental est celui qui a déjà été utilisé pour les expériences de diffusion par les niveaux de 15,1 MeV de ^{12}C et de 10,4 MeV de Mg [1], [2].

Nous avons étudié la diffusion du faisceau par une cible de silicium. Le spectre obtenu avec une cible de 0,67 g/cm² de silicium naturel et un faisceau d'énergie maximum 16 MeV est représenté figure 1.

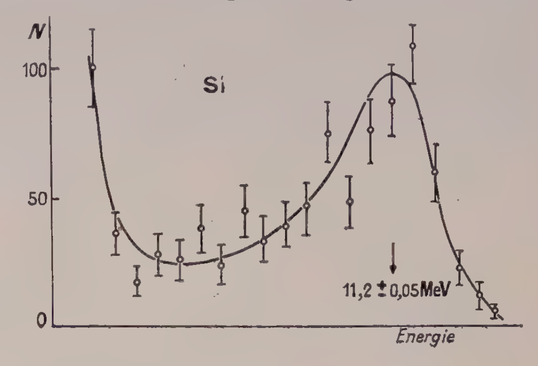


Fig. 1.

En faisant varier l'énergie maximum du Bétatron [1] nous avons pu déterminer avec précision l'énergie du niveau excité, $E_0 = 11{,}2 \pm 0{,}05$ MeV (*fig.* 2).

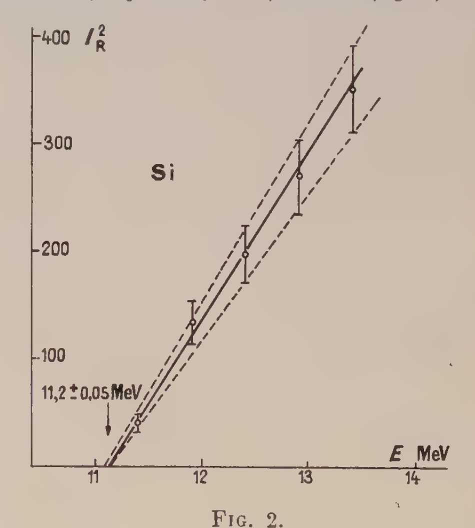


Fig. 2.

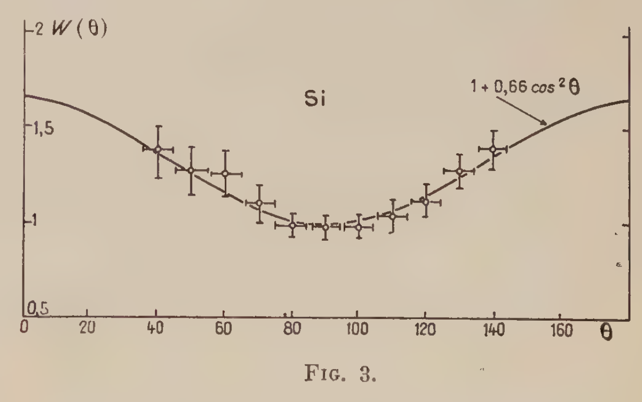


Fig. 3.

La distribution angulaire des photons diffusés a été observée pour un angle variant de 40° à 140° par

rapport au faisceau incident. Cette distribution angulaire, figure 3, présente un caractère dipolaire prédominant, ce qui correspond à un spin $J = 1$ pour ce niveau. Le coefficient 0,66 qui apparaît sur cette courbe, provient de la mauvaise résolution du détecteur qui ne permet pas de séparer les raies de 11,2 MeV vers l'état fondamental 0+ et de 9,4 MeV vers le premier état excité 2+ : on a donc affaire à une superposition de ces deux transitions avec les intensités théoriques respectives 5/8 et 3/8, ce qui conduit à une courbe théorique $W(\theta) = 1 + 0{,}66 \cos^2 \theta$.

Le nombre de photons diffusés par une cible d'épaisseur X g/cm² est donné par

$$N(X) = \frac{\varepsilon(E_0)\,\Delta\Omega}{a(\theta)\,4\pi} N(E_0) \frac{\Gamma_{\gamma_0}}{\Gamma}$$

$$\int_0^X \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[2\sigma_e + \alpha\sigma_a(E)]nV}\, \alpha\, n\, \sigma_a(E)\, dV\, dE$$

avec $\varepsilon(E_0)$ = efficacité du détecteur ; $\Delta\Omega$ = angle solide du détecteur ; $a(\theta)$ = correction de distribution angulaire ; $N(E_0)$ = nombre de photons d'énergie E_0, par unité d'énergie, incidents sur la cible ; Γ_{γ_0} = largeur radiative correspondant à l'état fondamental ; Γ = largeur totale du niveau ; σ_e = section efficace d'absorption électronique ; α = abondance isotopique de l'isotope responsable de la résonance ; n = nombre d'atomes par gramme de la cible ; $\sigma_a(E)$ = section efficace d'absorption nucléaire : en négligeant l'élargissement Doppler $\Delta = 17$ eV $\ll \Gamma$

$$\sigma_a(E) = \frac{2J_e + 1}{2(2J_f + 1)} \pi \lambda\!\!\!^{-2} \frac{\Gamma_{\gamma_0}\Gamma}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

$$= \sigma_a^0 \frac{1}{1 + 4\left(\frac{E - E_0}{\Gamma}\right)^2}.$$

En intégrant par rapport à E, on obtient

$$A(X) = \pi\Gamma_{\gamma_0}\, k \int_0^x \epsilon^{-u}\, I_0(ku)\, du$$

avec

$$A(X) = \frac{N(X)}{N(E_0)} \frac{4\pi . a(\theta)}{\Delta\Omega . \varepsilon(E_0)} ;$$

$$x = \frac{\alpha\sigma_a^0\, nX}{2k} = \frac{nX}{2} (\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e) ;$$

$$k = \frac{\alpha\sigma_a^0}{\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e} ;$$

$I_0(ku)$ = fonction de Bessel d'ordre zéro à argument imaginaire. La fonction $I_e(k,x) = \int_0^x \epsilon^{-u}\, I_0(ku)\, du$ a été tabulée par S. O. Rice [3] pour différentes valeurs de x et de k.

Si on introduit dans le faisceau incident un absorbant d'épaisseur Y g/cm², on a de même

$$A(X,Y) = \pi\Gamma_{\gamma_0}\, k\, e^{\frac{1-k}{2}y} \int_y^{x+y} \epsilon^{-u}\, I_0(ku)\, du$$

avec

$$y = \frac{\alpha\sigma_a^0\, nY}{2k} = \frac{nY}{2} (\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e).$$

Nous avons effectué des mesures d'auto-absorption pour différentes épaisseurs d'absorbant. On peut alors tracer les courbes, figure 4,

$$F(k) = \frac{A(X,\ Y)}{A(X,\ Y_D)} = e^{\frac{1-k}{2}(1-y_D)} \frac{I_e(k,\, x + y) - I_e(k,\, y)}{I_e(k,\, x + y_D) - I_e(k,\, y_D)}$$

pour différentes valeurs de k et de y, ce qui nous donnera k, donc $\sigma_a^0 = \dfrac{4\sigma_e\, k}{\alpha(1 - k)}$. Dans cette expression, $Y_D = 0{,}9$ g/cm² est l'épaisseur de silicium correspondant à la composition du verre du « doughnut ».

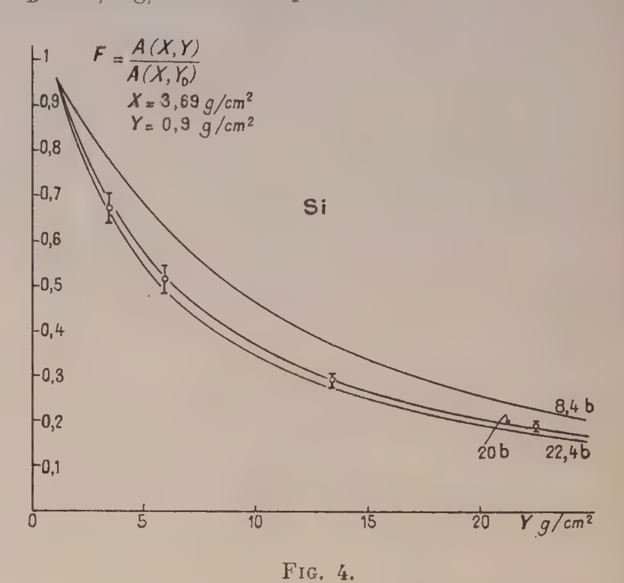


Fig. 4.

Nous déduisons de ces mesures $\sigma_a^0 = 20 \pm 4$ barn.

Connaissant σ_a^0, nous pouvons déterminer Γ_{γ_0} en partant de l'une des expressions ci-dessus. Nous obtenons $\Gamma_{\gamma_0} = 115 \pm 30$ eV et $\Gamma_{\gamma_1} = 65 \pm 30$ eV, car nous avons une superposition de ces deux transitions. D'autre part $\Gamma = \dfrac{6\pi\lambda\!\!\!^{-2}}{\sigma_a^0}$, c'est-à-dire $\Gamma = 330 \pm 70$ eV. Le calcul de la section efficace intégrée donne

$$\int \sigma_a(E)\, dE = 5{,}7 \pm 1{,}1 \text{ MeV.mb.}$$

Ce niveau appartient certainement à ^{28}Si, car les deux autres isotopes du silicium ont un seuil (γ, n) inférieur à 11,2 MeV.

Ce niveau semble correspondre aux niveaux de 11,2 MeV [4], 11,6 MeV [5] et 11,4 MeV [6], observés par diffusion. La section efficace intégrée est en accord avec celle de Barber et coll. [5]. Mais il y a désaccord avec les résultats de Tobin [6] ; cela peut provenir de son hypothèse, $\Gamma_\gamma/\Gamma = 1$, qui n'est pas confirmée par nos expériences. Smulders et Endt [7] ont d'autre part observé, par réaction (α, γ) sur Mg, un niveau 1— à 11,29 MeV qui pourrait correspondre au niveau étudié ici. Dans ce cas, la largeur trouvée serait en accord avec les prévisions théoriques pour une transition E_1.

Lettre reçue le 5 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Langevin (M.) et Bussière de Nercy (A.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 831.

[2] Bussière de Nercy (A.) et Langevin (M.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 293.
[3] Rice (S. O.), *Bell. Syst. Techn. J.*, 1948, **27**, 109.
[4] Seward et coll., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1960, 11, **5**, 68.
[5] Barber et coll., Contr. Karlsruhe photonuclear conf., 1960.
[6] Tobin (R. A.), *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 175.
[7] Smulders (P. J. M.) et Endt (P. M.), Contr. Kingston conf., 1960.

LA RÉSONANCE DANS LA DIFFUSION MÉSON π — MÉSON π ET LE MOMENT MAGNÉTIQUE ANORMAL DU MÉSON μ

Par Claude Bouchiat et Louis Michel,
Faculté des Sciences, Physique Théoriques, B.P. 2, Orsay.

L'existence d'une résonance dans l'état $J = 1$, $T = 1$ [1] suggérée par l'étude de la structure électromagnétique des nucléons se manifeste aussi dans la polarisation du vide pour des transferts d'impulsion énergie au voisinage de la résonance. L. M. Brown et F. Calogero [2], après avoir établi explicitement la relation entre le facteur de forme des mésons et le propagateur des photons, ont calculé l'effet de la résonance $\pi — \pi$ dans la diffusion électron-électron et électron-positron à haute énergie. Dans cette note, nous nous proposons de calculer l'effet de cette résonance sur le moment magnétique du méson μ. Pour tenir compte de la polarisation du vide, on remplace dans le diagramme de Feynmann qui représente le

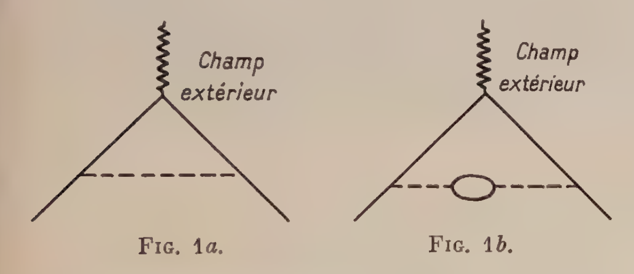


Fig. 1*a*. Fig. 1*b*.

moment magnétique anormal du méson μ^- au premier ordre en α (*fig.* 1*a*) le propagateur du photon $g_{\mu\nu}/(k^2 + i\varepsilon)$ par :

$$\frac{g^{\mu\nu}}{k^2 + i\varepsilon} + \int_0^\infty \frac{g^{\mu\nu}}{k^2 - a + i\varepsilon}\, \pi(a)\, \frac{\mathrm{d}a}{a} \qquad (1)$$

où $\pi(a)$ est une fonction spectrale (*fig.* 1*b*). La polarisation du vide correspondant, par exemple, à la création d'une paire électron-positron (ou une paire méson μ^--méson μ^+) est décrite par une fonction $\pi(a)$ donnée par Källen (référence [3]) :

$$\pi(a) = \frac{\alpha}{3\pi}\left(1 + \frac{2m^2}{a}\right)\sqrt{1 - \frac{4m^2}{a}}\ \theta(a - 4m^2) \qquad (2)$$

où m est la masse du fermion de la paire considérée.

La contribution du graphe 1*b* au moment gyromagnétique du méson est donnée par :

$$\Delta g = \frac{2\alpha}{\pi}\int_0 \frac{\mathrm{d}a}{a}\, \pi(a)\, J\left(\frac{a}{m_\mu^2}\right) \qquad (3)$$

où

$$J\left(\frac{a}{m_\mu^2}\right) = \int_0^1 \frac{u^2(1-u)\,du}{\frac{a}{m_\mu^2}(1-u) + u^2}. \qquad (3')$$

La correction Δg est égale à $0{,}032(\alpha/\pi)^2$ pour la contribution à la polarisation du vide provenant de la création de paires de mésons μ [4]. La contribution des paires d'électrons est beaucoup plus importante :

$$\Delta g = 2{,}16\ (\alpha/\pi)^2.$$

Pour la création d'une paire de mésons π, la fonction $\pi(a)$ est donnée par :

$$\pi(a) = \frac{\alpha}{12\pi}\left(1 - \frac{4m_\pi^2}{a}\right)^{3/2} \theta(a - 4m_\pi^2)\ |F_\pi(a)|^2 \qquad (4)$$

où $F_\pi(a)$ est le facteur de la forme du méson π.

Si l'on pose $F_\pi(a) = 1$, la contribution des paires de mésons π est très petite (elle est inférieure à $0{,}001\ (\alpha/\pi)^2$). Par contre, si l'on admet l'existence d'une résonance méson π — méson π dans l'état $J = 1$; $T = 1$, $F_\pi(a)$ présente un pic au voisinage de $a = 8m_\pi^2$; la contribution à Δg est augmentée de façon appréciable. Nous avons pris la courbe de la référence [1] qui correspond à la valeur du paramètre $\nu_r = 1{,}5$. On trouve alors :

$$\Delta g = 0{,}012\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2. \qquad (5)$$

La valeur de $g - 2$ donnée par l'électrodynamique quantique :

$$g - 2 = (\alpha/\pi) + 1{,}50\ (\alpha/\pi)^2$$

se trouve ainsi légèrement modifiée.

L'effet d'une résonance méson π-méson π donne une correction de l'ordre de 10^{-7} qui sera difficilement accessible à l'expérience, d'autant plus que l'incertitude existant actuellement dans la détermination de α conduit à des erreurs théoriques du même ordre de grandeur.

Nous remercions MM. Brown et Stora pour d'intéressantes discussions et le Service des Poudres pour son aide financière.

Lettre reçue le 6 décembre 1960.

RÉFÉRENCES

[1] Frazer (W. R.) et Fulco (S. R.), *Phys. Rev.*, 1960, **117**, 1609.
[2] Brown (L. M.) et Calogero (F.), *Phys. Rev.*, Let., 1960, **4**, 315 ; *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 653.
[3] Kallen (G.), Suppl. *Nuovo Cim.*, 1959, **15**, 117, formule (75).
[4] Calculé par Karplus (R.) et Kroll (N.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 536, mais leur résultat total à l'ordre $(\alpha/\pi)^2$ pour le rapport gyromagnétique de l'électron doit être modifié en $g/2 = 1 + (\alpha/\pi) - 0{,}325\ (\alpha/\pi)^2$ (voir Sommerfield (C. M.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 328).
[5] Suura (H.) et Wichmann (E. H.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1930. Petermann (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1931.

CALCUL DU PARAMÈTRE *D* DU POTENTIEL CRISTALLIN DANS LES RÉSEAUX DU TYPE ClNa ET ClCs

Par Roland Coelho (*),

La théorie des champs de « ligandes » [1] permet d'évaluer la perturbation causée au système électronique d'un ion par le champ électrostatique créé par les ions voisins. On montre facilement que si l'ensemble des ions voisins a la symétrie cubique du groupe O_h, le développement au 4e ordre du potentiel au point (x, y, z) peut se mettre sous la forme

$$V = A + D\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\rho^4\right) \quad (1)$$

où l'origine est le centre de symétrie, et où la distance $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ est supposée petite devant la distance interatomique.

On peut généraliser ce qui précède au cas du potentiel créé en (x, y, z) par l'ensemble des 48 points du groupe O_h. Il en résulte que le potentiel en (x, y, z) d'un réseau ionique infini s'exprime également, au 4e ordre près, par une formule de la forme (1), et dans ce cas, la constante A n'est autre que la constante bien connue de Madelung. La constante D, elle, semble n'avoir pas été évaluée numériquement. Les éléments de matrices diagonaux de V sont exprimés en fonction du produit Dq, q étant la quantité $2e/105 < \rho^4 >$, où $< \rho^4 >$ est la moyenne de ρ^4, pondérée par la composante radiale de la densité de probabilité de l'électron considéré. C'est ainsi qu'on trouve que le potentiel cristallin lève la dégénérescence entre les 3 orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (orbitales t) et les 2 orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (orbitales e) de la quantité $\Delta = 10\,Dq$.

La connaissance de la valeur numérique de D et de q permettrait, par l'analyse de spectres d'absorption, de connaître, par exemple la charge ionique effective dans un cristal. Celle-ci étant supposée connue par une autre méthode, l'analyse des spectres pourrait conduire à la détermination expérimentale de paramètres relatifs aux fonctions d'onde radiales.

Nous allons donc entreprendre le calcul de D en considérant l'ensemble des points de coordonnées $(\pm pR, \pm qR, \pm rR)$, où p, q, r sont des nombres entiers et R la distance interatomique, affectés chacun d'une charge $\pm e^*$, la charge ionique effective.

Le potentiel crée en (x, y, z) par un de ces points, soit le point $\boldsymbol{R}_i$, (X_i, Y_i, Z_i) est

$$V_i(\boldsymbol{\rho}) = \frac{\pm e^*}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{\rho}|} = \pm e^*[(X_i - x)^2 + (Y_i - y)^2 + (Z_i - z)^2]^{-1/2} \quad (2)$$

ce qui peut encore s'écrire

$$V_i(\boldsymbol{\rho}) = \frac{\pm e^*}{R_i}\left[1 + \frac{1}{R_i^2}(\rho^2 - 2\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)\right]^{-1/2}.$$

Dans l'hypothèse où $\rho \ll R_i$, on peut développer $V_i(\boldsymbol{\rho})$ selon les puissances croissantes de ρ. En se limitant au 4e ordre en ρ, et en séparant les termes

(*) Laboratoire Central des Industries Électriques, Fontenay-aux-Roses (Seine).

où ρ figure seul de ceux faisant intervenir le produit scalaire $\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i$, $V_i(\boldsymbol{\rho})$ peut s'écrire :

$$V_i(\boldsymbol{\rho}) = \frac{\pm e^*}{R_i}\left[1 - \frac{\rho^2}{2R_i^2} + \frac{3\rho^4}{8R_i^4} + \frac{2R^2 - 3\rho^2}{2R^4_i}(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i) + \frac{6R^2 - 15\rho^2}{4R_i^6}(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^2 + \frac{5}{2R_i^6}(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^3 + \frac{35}{8R_i^8}(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^4\right]. \quad (3)$$

Nous devons maintenant faire la sommation des $V_i(\boldsymbol{\rho})$ pour tous les points de l'ensemble (p, q, r) qui, dans le cas général $p \neq q \neq r \neq 0$ compte 48 points. La sommation pour les puissances impaires du produit scalaire $(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)$ est nulle, puisqu'à chaque terme on peut faire correspondre le terme opposé.

Reste à calculer $\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^2$ et $\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^4$.

a) Calcul de $\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^2$.

Cette quantité s'écrit $R^2\,\Sigma(\pm px \pm qy \pm rz)^2$, où la sommation est étendue aux 8 combinaisons de signes et aux 6 arrangements des lettres p, q, r. On voit facilement que le résultat a pour expression :

$$\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^2 = 8(p^2 + q^2 + r^2)\rho. \quad (4)$$

b) Calcul de $\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^4$.

Le résultat de ce calcul, dont la reproduction détaillée semble inutile, est :

$$\Sigma(\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{R}_i)^4 = R^4\left\{8[5(p^4 + q^4 + r^4) - 3N^4](x^4 + y^4 + z^4) + 24[N^4 - (p^4 + q^4 + r^4)]\rho^4\right\} \quad (5)$$

où l'on a posé $N^2 = p^2 + q^2 + r^2$.

En portant ces valeurs dans la sommation de $V_i(\boldsymbol{\rho})$ étendue à tous les R_i du groupe $(\pm p, \pm q, \pm r)$, et en supposant que les ions du groupe sont positifs, on obtient finalement :

$$V(\boldsymbol{\rho}) = \Sigma V_i(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^*}{NR}\left\{48 + \frac{35}{N^8}[5(p^4 + q^4 + r^4) - 3N^4]\frac{x^4 + y^4 + z^4 - 3/5\rho^4}{R^4}\right\}. \quad (6)$$

Si le groupe des points a une dégénérescence d'ordre α (par exemple, si $p = q$ avec $r \neq 0$, $\alpha = 2$), il faut diviser l'expression ci-dessus par α. En d'autres termes, le potentiel crée par le groupe des ions positifs $(\pm p\boldsymbol{i} \pm q\boldsymbol{j} \pm r\boldsymbol{k})\,R$ au point $(x\boldsymbol{i} \pm y\boldsymbol{j} \pm z\boldsymbol{k})$, dans l'hypothèse $\rho \ll R$, s'écrit, au 4e ordre près :

$$V_{pqr}(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^*}{R}\left[\frac{48}{\alpha N} + \frac{b_{pqr}}{R^4}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\rho^4\right)\right]$$

avec

$$b_{pqr} = \frac{35}{\alpha.N^9}[5(p^4 + q^4 + r^4) - 3N^4].$$

Par suite, le potentiel créé par le réseau ionique infini au point considéré s'écrit

$$V(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^*}{R}\left[a_M + \sum_{p,q,r}(-1)^{|p|+|q|+|r|+1}\frac{b_{pqr}}{R^4}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\rho^4\right)\right] \quad (7)$$

où a_M est la constante de Madelung.

La série de terme général $(-1)^{|p|+|q|+|r|+1} b_{pqr}$ est absolument convergente. Contrairement à la série de Madelung, sa convergence est si rapide qu'il suffit, pour obtenir une assez bonne approximation de la somme, de tenir compte d'un nombre raisonnable de termes. Nous avons considéré, pour les réseaux de type NaCl, les 30 premiers termes de la série, classés par valeurs croissantes de N jusqu'à $N = 3\sqrt{3}$. Pour les réseaux de type CsCl, où les nombres p, q, et r d'un groupe ont la même parité, nous avons considéré les 15 premiers termes jusqu'à $N = 6$, mais dans ce cas R, qui désigne toujours la distance interatomique a été remplacé dans la formule (7) par $R/\sqrt{3}$.

Les résultats, dans lesquels on a introduit les valeurs des constantes de Madelung, s'expriment de la façon suivante :

— cristal type ClNa :

$$V(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^*}{R}\left[1.7475 + \frac{8.935}{R^4}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\rho^4\right)\right]$$

— cristal type ClCs :

$$V(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^*}{R}\left[1.7626 - \frac{6.55}{R^4}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\rho^4\right)\right].$$

Il est intéressant de noter que les coefficients b sont de signes opposés dans les deux systèmes. Les 6 ions voisins dans les cristaux du type ClNa contribuent pour 98 % au coefficient b, mais dans les cristaux du type ClCs, les 8 voisins ne contribuent que pour 76 % à ce coefficient.

Lettre reçue le 8 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Penney (W. G.) et Schlapp (R.), *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 194.
Pour une bibliographie étendue sur ce sujet, voir D. S. McClure, « Electronic Spectra of molecules and ions in crystals », Solid State Physics, Academic Press, 1959, p. 401.

SUR QUELQUES ASPECTS DE TRACES DE PARTICULES IONISANTES DANS LES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES PEU SENSIBLES (suite) [1]

Par Marie Ader

avec la collaboration technique de Marie-Paule Houard-Cabannes,

On considère des traces de particules α du Th C' reçues en incidence presque rasante dans les émulsions photographiques Ilford K-1 et K-2. Il semblerait que dans ces émulsions très peu sensibles, « il ne subsiste



Fig. 1.

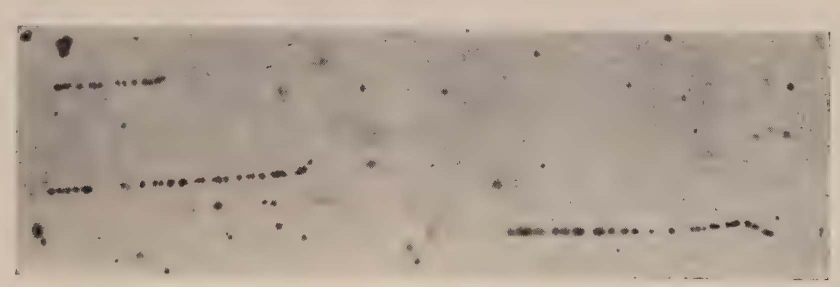


Fig. 2.



Fig. 3.

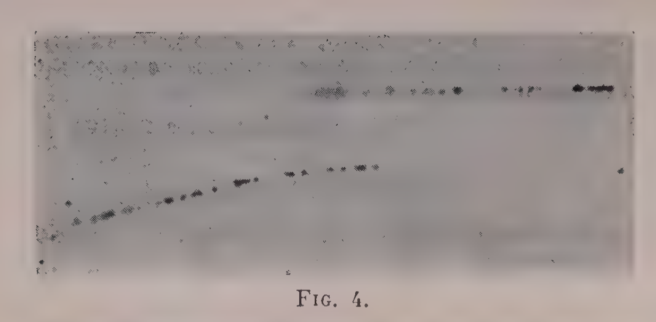


Fig. 4.

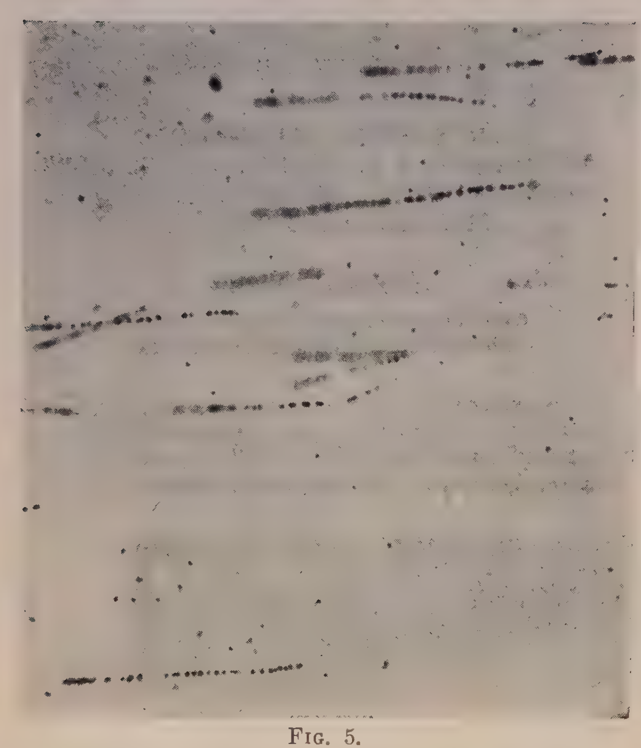


Fig. 5.

Fig. 1-2-3-4-5. — Traces de particules α du Th C' montrant 1° les successions de lacunes et de densités différentes de grains ; 2° des déviations précédées de lacunes.

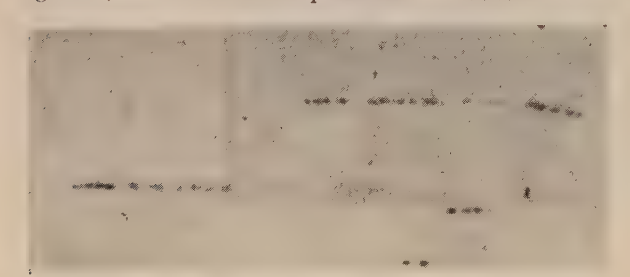


Fig. 6. — Une trace avec deux déviations dans le plan perpendiculaire au plan de l'émulsion.

que la partie primaire de la trace » [2]. Ces traces présentent quelques caractéristiques :

1° Elles ne sont point rectilignes, mais subissent des déviations allant de quelques degrés à plusieurs dizaines de degrés.

2° Ces déviations ne sont pas localisées uniquement à l'extrémité de la trace, on en remarque en un point quelconque de la trace.

3° Une même trace peut présenter plusieurs changements de direction.

4° Sur les clichés ci-joints, nous constatons aussi une succession de variations de densité de grains et de lacunes paraissant indiquer ici que dans la traversée de la matière dense, comme dans la traversée des gaz [3] une particule α subit des changements successifs de charge : He++, He+, HeO, après capture et perte

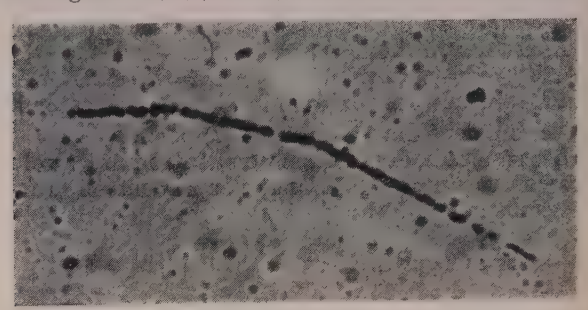


Fig. 7. — La particule α du Th C' a été enregistrée ici par une émulsion E_1, plus sensible que les émulsions K-1 et K-2. Les déviations au niveau des lacunes sont cependant très visibles.

d'électrons. Et nous faisons la même constatation que celle faite dans la communication précédente : une déviation de la trace de la particule est dans plus de 70 % des cas, précédée d'une lacune apparente.

Lettre reçue le 30 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Communication parue au *J. Physique Rad.*, 1961, **22**, 61.
[2] Pfohl (R.) et Lonchamp (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 717.
[3] Rutherford, Radiations from Radioactive Substances, Cambridge at the University Press, 1951, Chapitre p. 119.

SUR UNE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSIVITÉ THERMIQUE DES MÉTAUX OU DES SEMI-CONDUCTEURS

Par Jean Oualid,

Laboratoire de Physique P. C. B.,
Faculté des Sciences, Alger.

Le coefficient de diffusivité thermique est un coefficient assez facilement accessible à l'expérimentation. Il permet de déterminer le libre parcours moyen des phonons et par suite il donne des renseignements très intéressants sur les divers processus de diffusion des phonons. En effet si K_{ph} est la contribution des vibrations du réseau à la diffusivité thermique, on montre que :

$$K_{ph} = 1/3\ v.l.m \quad (1)$$

v, étant la vitesse de groupe des ondes thermiques ; l, le libre parcours moyen des phonons ; m, la masse spécifique du solide considéré.

K_{ph} est déterminé par la connaissance de K, coefficient de diffusivité thermique et de K_e, contribution à la diffusivité thermique K des électrons libres du cristal.

En effet, on a :

$$K_{ph} = K - K_e. \tag{2}$$

K_e est aisément déterminé grâce à la relation de Wiedemann et Franz.

Les méthodes permettant de déterminer le coefficient de diffusivité thermique K sont toutes à régime variable, ce qui permet des mesures rapides et un isolement thermique bien moins poussé que des mesures thermiques à régime permanent. Les méthodes se résument à créer une perturbation thermique périodique ou sinusoïdale ou un choc thermique. La méthode du choc thermique nous a semblé préférable.

Si on applique à l'extrémité d'une plaque de longueur l, de conductibilité thermique χ, initialement à température uniforme et isolée latéralement, une quantité de chaleur Q constante pendant un temps τ très court, on montre que la température θ en un point d'abscisse x est donnée par :

$$\theta = \frac{Q}{\sqrt{\pi K t}} \frac{K}{\chi} \left[e^{-\frac{x^2}{4Kt}} - e^{-\frac{l^2}{4Kt}} \right]. \tag{3}$$

Si on fait tendre l vers l'infini, l'équation se simplifie et l'on a :

$$\theta = \frac{Q}{\sqrt{\pi K t}} \frac{K}{\chi} e^{-\frac{4Kt}{x^2}}. \tag{4}$$

Cette fonction admet un maximum :

$$t_m = x^2/2K. \tag{5}$$

On en déduit K de façon très simple.

On montre que la formule (4) est encore vraie à moins de 1/100 près dans le cas d'une lame de longueur finie l, si $x < l/3$. La détermination de t_m est assez précise si on applique une propriété remarquable de la fonction (3). Si on coupe la courbe par une parallèle à l'axe des temps et si t_1 et t_2 sont les points d'intersection, on a :

$$t_m = t_2 \operatorname{Log} n/(n-1) \tag{6}$$

en posant :

$$n = t_2/t_1.$$

L'originalité de notre méthode réside dans le fait que le choc thermique est réalisé grâce à l'induction haute fréquence, ce qui nous permet d'avoir : un choc extrêmement bref de l'ordre de 1/10 de seconde ; une inertie nulle étant donné que la quantité de chaleur se dégage dans la lame même ; un choc assez intense ce qui permet l'enregistrement ; un repérage très sûr du temps initial et de la durée du choc qui est à très peu près, la durée d'application de la haute tension sur l'oscillatrice du générateur HF ; une localisation assez serrée de l'endroit où le choc thermique se produit ; un dispositif de mesure très simple.

Nous avons mesuré par cette méthode, les coefficients de diffsivité du cuivre, du fer et de l'acier. Les résultats de nos mesures ont été les suivants.

	Cu	Fe	Acier
K	1,01 cm²/s	0,166 cm²/s	0,142 cm²/s

La précision de nos mesures est inférieure à 5 %. Aux erreurs d'expérience près ces résultats sont conformes aux résultats donnés par les autres auteurs.

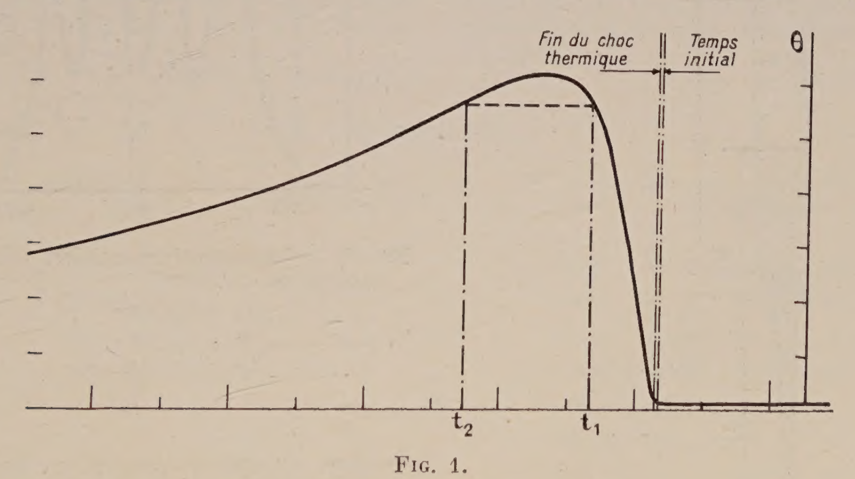


Fig. 1.

La figure reproduit l'enregistrement de l'onde thermique au point $x = 29{,}2$ mm dans le cas d'une plaque de fer de 100 mm de long, 10 mm de large et 1 mm d'épaisseur. La vitesse de déroulement est de 60 mm par minute, la durée du choc de 0,6 seconde. Le temps initial et la durée du choc sont repérés à la partie supérieure droite de la figure.

Cette méthode a été mise au point dans le but de déterminer sous vide le coefficient de diffusivité thermique de couches minces métalliques ou semi-conductrices déposées par évaporation thermique, et d'étudier la dispersion des phonons par les surfaces latérales de ces couches.

Lettre reçue le 8 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Ilie Bursuc, *Analele Stiintiflce Ale*, Universitatii « Al. I. Cuza », Din Iasi (Serie noua) Sectionéa I, Mathematica Fizica Chimie, Formul IV Anal 1958, fasc. I.
[2] Jacq (J.), Flamme et thermique, décembre 1950.

[3] Cours de calcul opérationnel, Denis Papin et Kaufmann. Collection Dunod.
[4] Joffé (A. F.), Heat transfer in semi-conductors. *Canadian Journal of Physics*, December 1956, volume 34, number 12 A.
[5] Joffé (A. F.) et Stilbans, Physical problems of Thermoelectricity.

FLUORESCENCE DIRECTE DE MONOCRISTAUX DE NAPHTALÈNE DOPÉS A L'ANTHRACÈNE

Par M. Martin-Bouyer et J. Meinnel,
Faculté des Sciences, Rennes.

Cherchant à étudier simultanément les propriétés électriques [6] et optiques de composés organiques purs ou dopés, nous avons examiné la fluorescence directe d'une série de monocristaux de naphtalène dopés avec de l'anthracène.

La littérature fournit divers résultats relatifs à la fluorescence directe ou retardée de cristaux de naphtalène dopé à l'anthracène [2, 8], d'anthracène dopé au naphtalène [2, 4, 5, 10], de stilbène contenant de l'anthracène [7]. Malheureusement les conditions expérimentales (état cristallin, excitation, observation) diffèrent, rendant la comparaison des résultats difficile.

1. **Technique expérimentale** — Les produits de départ ont été purifiés successivement par recristallisation, sublimation, puis fusion par zone [3]. Les monocristaux ont été obtenus dans un four à gradient de température, par la méthode de Bridgman. Nous avons taillé et poli des parallélépipèdes dans les carottes monocristallines, au voisinage de l'amorce du cristal (*fig.* 1).

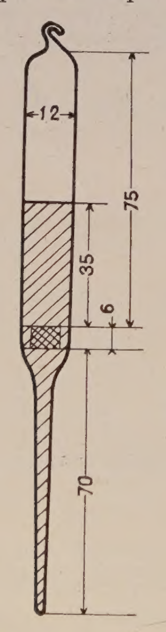


Fig. 1. — Tube laboratoire et position des échantillons étudiés.

Les concentrations en impuretés que nous donnerons sont les moyennes relatives à l'ensemble de chaque cristal.

L'excitation se faisait au moyen d'une lampe à vapeur de mercure haute pression, dans le spectre de laquelle nous isolions la région 363-370 mμ au moyen de la lumière incidente. Les clichés étaient dépouillés au microdensitomètre, après nous être assurés que les plaques utilisées avaient une sensibilité chromatique pratiquement constante de 370 à 460 mμ.

2. **Spectres de fluorescence directe obtenus par excitation ultraviolette** — Laissant de côté la lumière diffusée et réfléchie, les figures 2 et 3 montrent que les spectres obtenus se rangent en deux types distincts suivant la concentration molaire C d'anthracène dans le naphtalène :

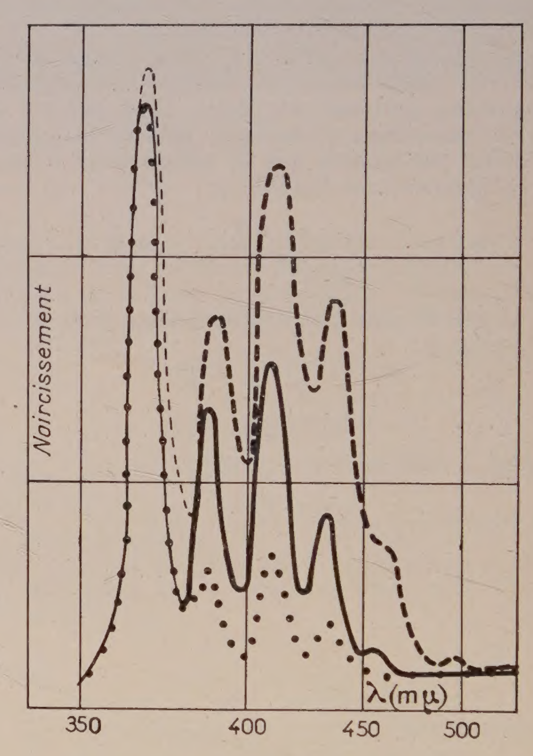


Fig. 2. — Concentrations molaires d'anthracène dans le naphtalène $\leqslant 2.10^{-3}$.
. . . $C = 0{,}4.10^{-3}$
— — — $C = 1{,}1.10^{-3}$
——— $C = 1{,}6.10^{-3}$.

— Pour $C \leqslant 2{,}0.10^{-3}$, le spectre comporte trois bandes intenses bien séparées et des bandes moins nettes du côté des grandes longueurs d'onde.

— Pour $C \geqslant 2{,}2.10^{-3}$, le spectre subit un important déplacement vers les grandes longueurs d'onde et sa structure devient à peine visible.

La comparaison avec les spectres de l'anthracène pur, à l'état de vapeur ou de solide, facilite l'interprétation de ces résultats (tableau I).

Nous remarquons que :

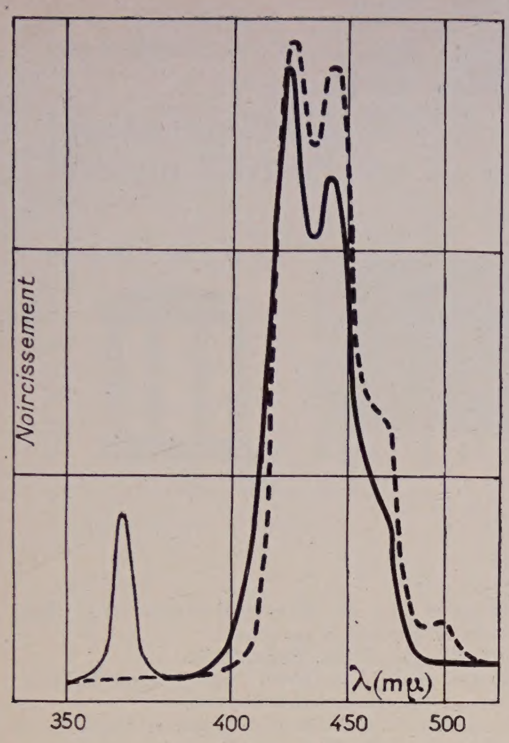


FIG. 3. — Concentrations molaires d'anthracène dans le naphtalène supérieures à 2.10^{-3}.
———— $C = 3{,}3.10^{-3}$.
— — — $C = 12{,}8.10^{-3}$.

1° ayant excité dans la région où seul absorbe l'anthracène, nous n'observons que le spectre de fluorescence de ce dernier ;

2° lorsque $C \geqslant 2{,}2.10^{-3}$, le spectre est analogue à celui de l'anthracène monocristallin. La fluorescence serait alors due à des microcristaux d'anthracène en suspension dans le naphtalène ;

3° lorsque $C \leqslant 2{,}0.10^{-3}$, nous avons le spectre de l'anthracène solubilisé dans le naphtalène. Conformément aux prévisions de Wolf [10] et MacClure [5], ce spectre doit être rapproché de celui de l'anthracène vapeur, l'élargissement et le déplacement des bandes résultant de la perturbation du réseau du solvant sur les molécules de soluté ;

4° la fluorescence permet de mettre en évidence la limite de solubilité de l'anthracène dans le naphtalène.

3. **Spectres de fluorescence obtenus par excitation aux rayons X.** — Avec les cristaux précédemment étudiés, nous avons observé la luminescence émise sous excitation aux rayons X. Nous avons mis en évidence deux types de spectres comme pour l'excitation ultraviolette (tableau 2). En outre, l'absence du spectre de luminescence du naphtalène dès que $C > 0{,}4\ 10^{-3}$ laisse penser qu'il y a transfert d'énergie du solvant au soluté.

Ainsi les études de luminescence directe permettent de prévoir la réponse d'un scintillateur aux rayons X ou γ. Mais il faut remarquer que les produits organiques ne subissent pas sans dommage l'action d'une irradiation intense :

Des monocristaux de naphtalène irradiés, soit 15 heures par la bombe au Cobalt de 600 curies du laboratoire de synthèse atomique, soit 49 heures à un flux de 5.10^{11} neutrons/cm² (à Saclay), se colorent en jaune brun. Ces cristaux présentent un certain nombre de maxima de fluorescence communs vers 439, 465, 506, 528 et 587 mμ, et d'autres distincts.

Nous développons nos recherches en précisant la répartition de l'impureté dans les diverses parties du monocristal, et étudiant d'autres solvants et d'autres impuretés.

Lettre reçue le 20 décembre 1960.

TABLEAU I

PRODUIT	AUTEUR	C MOLAIRE EN ANTHRACÈNE	LONGUEUR D'ONDE DES MAXIMA DE FLUORESCENCE EN mμ					
—	—	—	—					
Anthracène	[1]	1	367,0	386,0	409,0	436,0		
vapeur	[8]	1	365,2	385,6	408,3	434,2	465,0	495,7
	[2]	$0{,}8\ 10^{-6}$	389,0	410,0	434,0	463,0	(498)	
	[8]	?	386,8	409,2	434,4	462,9	495,2	
		$0{,}16\ 10^{-3}$	387,	410	436			
		0,4	388	411	437	461		
Cristaux		0,8	389	410	436	460		
de naphtalène		1,1	389	410	437	460		
dopés	Ce travail	1,6	389	411	437	462	493	
à l'anthracène		2,0	389	412	437	462		
		maxima apparents { 2,2		420	443	460	500	
		3,3		423	446	468	500	
		12,8		427	445	466	500	
	[2]	$80\ 10^{-3}$		421	440	470	498	530
Anthracène pur	[9]	1		424	444	470		
solide	[4]	1	404	422	446	469		

TABLEAU 2

PRODUIT	*C* MOLAIRE EN ANTHRACÈNE	LONGUEUR D'ONDE DES MAXIMA D'ÉMISSION EN mμ					
—	—	—					
Naphtalène pur (monocristal)	0	342					
	0,16 10^{-3}	342					
Cristaux	0,8			414	436		
de naphtalène	1,1		387	410	436		
dopés	1,6		377	414	436		
à l'anthracène	3,3			420	440		
	12,8			428	442		
Anthracène pur	1				448	473	
	1 (d'après 4)				447,5	471	504

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOWEN (E. J.), The chemical aspect of light, Oxford, 1960.

[2] LACUEILLE, *Thèse* 3e cycle, Bordeaux, 1959, fasc. 6, 782.

[3] LE MOAL (H.) et MARTIN-BOUYER (M.), *Bull. Soc. Chim.*, France, 1959.

[4] LIPSETT (F. R.) et DEKKER (A. J.), *Canad. J. Phys.*, 1951, **30**, 165.

[5] MACCLURE (D. S.), *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 1668.

[6] MEINNEL (J.) et MARTIN-BOUYER (M.), *Bull. Soc. Chim.*, France (à paraître).

[7] PESTEIL (P.), *Thèse*, Paris, 1958.

[8] SIDMAN (J. W.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 115.

[9] ROTH, *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 983.

[10] WOLF (H. C.), *Solid state physics*, 1959, **9**, 21 ; *Z. Naturf.*, 1955, **10** a, 244.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. — Dépôt légal : 1er trim. 1961. — Imp. TAFFIN-LEFORT, à Lille (France).